

Grundzustand in den ersten angeregten Zustand auch noch ein (0-1)-Übergang in schwingungsangeregte Zustände zu sehen. Da sich die X- und die Y-Achse im metallfreien Porphyrin unterscheiden, treten im sichtbaren Bereich des Spektrums vier Banden auf.

Durch den Einbau eines Metallzentrums erhöht sich die Symmetrie des Porphyrinringes von C_{2v} nach D_{4h} . Die d-Orbitale des Metallzentrums wechselwirken mit den π -Elektronen des Porphyrinringes. Das einzige Orbital, das an dieser Stelle Elektronendichte aufweist, ist das a_{2u} -Orbital. Je elektropositiver das Metallzentrum ist, um so größer ist die Energieerhöhung des a_{2u} -Orbitals. Daraus resultiert eine Rotverschiebung des Spektrums und eine Intensivierung der Bande im sichtbaren Bereich. In sehr reinen metallfreien Porphyrinen lässt sich zudem eine Aufspaltung der B-Bande in einen B_x - und einen B_y -Anteil nachweisen [Rim58].

3. Experimenteller Teil

3.1 Apparatives

3.1.1 Synthesen

Die Synthesen unter Luftatmosphäre wurden mit handelsüblichen Glasgeräten durchgeführt. Die Reaktionen, die auf Grund sauerstoffempfindlicher Zwischenstufen eine Inertgas-Atmosphäre erforderten, wurden in einer Schutzgasapparatur nach Schlenk unter Argongas durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien der Firmen ACROS, Aldrich, Merck, Porphyrin-Systems und Ferronematics wurden direkt und ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

3.1.2 Magnetische Messungen

Zur Messung der statischen magnetischen Suszeptibilitäten der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen standen zwei Faraday-Magnetometer zur Verfügung. Im Temperaturbereich von 4.2 – 320 K bestand ein Magnetometer aus einer CAHN D200 Mikrowaage mit einer maximalen Genauigkeit von 0.1 μg [Geh93]. Eine schematische Zeichnung der Anlage ist in Abbildung 3.1.1 dargestellt.

Die Temperatureinstellung erfolgte mit einem Temperaturregelgerät LTC60 von Leybold-Heraeus und einer Silizium-Diode bzw. einem Kohle-Glas-Widerstand. Gekühlt wurde die Probe in einem Verdampferkryostaten mit flüssigem Helium. Zu Messbeginn wurde der Probenraum mehrmals mit Heliumgas gespült und evakuiert. Zur thermischen Ankopplung wurde ein Heliumrestdruck von max. 10 mbar im Probenraum belassen.

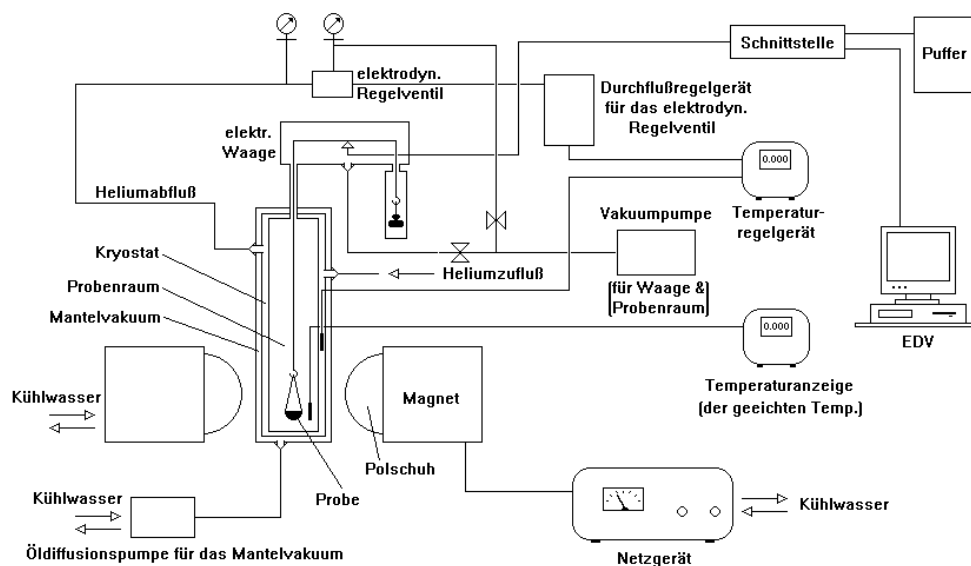


Abb. 3.1.1: Faraday-Magnetometer

Die Messungen im Temperaturbereich 300 – 450 K wurden an einer CAHN RG Mikrowaage mit einer maximalen Genauigkeit von 3.0 μg durchgeführt. Als Wärmequelle diente ein integrierter Heizleiter, die Temperatur an der Probe wurde über ein Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement erfasst.

Beide Messsysteme wurden im Laufe der Arbeit mehrmals neu kalibriert und das Produkt aus Feldstärke und Feldgradient (H^{dH}/dz) durch Messungen an dem in der Literatur gut beschriebenen Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ [z.B. Bro77, Oco79, Nel93] bestimmt.

Als Probenhalter diente ein Quarzglasschälchen, das über einen Quarzfaden mit dem Wägebalken verbunden war. Die vermessenen Probenmengen lagen im Bereich von 10 – 40 mg. Zu Beginn einer Messung wurde immer die Gewichtsänderung des leeren diamagnetischen Probenhalters Δm_s gemessen.

Aus der Gewichtsänderung, die eine Probe bei Einschalten eines Magnetfeldes erfährt, lässt sich ihre molare magnetische Suszeptibilität, wenn die Molmasse, die eingewogene Menge und der diamagnetische Beitrag zur Suszeptibilität bekannt sind, wie folgt bestimmen:

$$c_{\text{exp}} = \frac{(\Delta m - \Delta m_s) \cdot g \cdot M}{m \cdot H \frac{dH}{dz}} - c_{\text{dia}} \quad (3.1.1)$$

Dabei beschreibt Δm die Gewichtsänderung der Probe, Δm_s die Gewichtsänderung des leeren Probenhalters, g die Erdbeschleunigung, M die Molmasse, m die Einwaage an Substanz, H^{dH}/dz das Produkt aus Feldstärke und Feldgradient und χ_{dia} den diamagnetischen Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität.

Der diamagnetische Beitrag für die einzelnen Verbindungen wurde mit Hilfe von Messungen und Berechnungen nach dem Pascal'schen Inkrementsystem [Wei73, Mul76, Kah93] bestimmt.

Die Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich von 1.6 – 300 K wurden an einem kommerziellen Magnetometer der Firma LakeShore, Typ AC/DC 7225, durchgeführt. Die Frequenz des Wechselfeldes konnte hier von 1 – 10000 Hz, das Wechselfeld selbst von 1 – 25 G variiert werden. Zusätzlich bot das Gerät die Möglichkeit, ein statisches Magnetfeld von bis zu 5.5 T anzulegen.

Die Messungen der feld- und temperaturabhängigen Magnetisierungen erfolgten ebenfalls an diesem Gerät.

Die druckabhängigen Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich 4.2 – 40 K und im Druckbereich von 1 bar – 21 kbar wurden an zwei Geräten bei Prof. J. Schilling, Washington University in St. Louis, und Dr. P. Klavins, University of California in Davis, USA, durchgeführt. Die beiden Geräte sind bei Mascarenhas et al. [Mas01] und der dort zitierten Literatur näher beschrieben.

3.1.3 Spektroskopische Methoden

Die Spektren im Infrarotbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ wurden an Nujolverreibungen zwischen Kaliumbromid-Scheiben an einem FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Impact 400, aufgenommen. Die Bearbeitung wurde mit dem Software-Paket OMNIC 1.2a durchgeführt.

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren bei Raumtemperatur konnten Spektrometer der Firma Varian, Typ CARY 17, und JASCO, Typ J-810, genutzt werden. Der untersuchte Bereich lag dabei zwischen $350 - 800 \text{ nm}$. Die Lösungen wurden in Suprasil-Küvetten angesetzt, die Eigenabsorption des Lösungsmittels wurde durch eine Referenzmessung an einer mit reinem Lösungsmittel befüllten Küvette kompensiert. Eine quantitative Auswertung der Spektren erfolgte nicht.

Die Aufnahme der Spektren des Magnetozykular dichroismus (MCD) erfolgte an einem Messplatz, der im Rahmen dieser Arbeit aus einem CD-Spektrometer der Firma JASCO, Typ 810, und einem supraleitenden *split-pair*-Magneten mit optischem Kryostaten der Firma OXFORD Instruments, Typ Spectromag, aufgebaut wurde. Er ist in Abbildung 3.1.2 dargestellt.

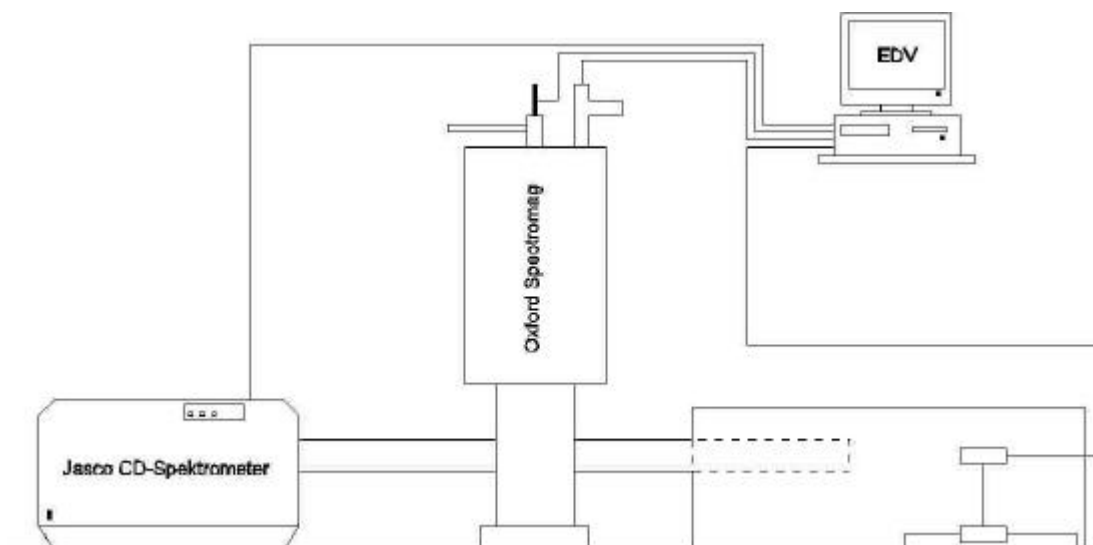


Abb. 3.1.2: Aufbau des MCD-Spektrometers

Bei dieser Apparatur lag der verfügbare Wellenlängenbereich zwischen 200 – 1100 nm. Das parallel zum Licht ausgerichtete Magnetfeld konnte auf bis zu 8 T geregelt werden und der zugängliche Temperaturbereich lag zwischen 2 und 300 K. Der Strahlengang wurde sowohl vor als auch hinter dem optischen Kryostaten durch ein Rohrsystem geführt. Der zur Detektion genutzte Photomultiplier wurde in einer lichtdichten Box positioniert. Das Rohrsystem des Strahlenganges wurde zusätzlich noch mit Stickstoffgas gespült, um ein Beschlagen der Fenster des Kryostaten durch kondensierende Feuchtigkeit zu verhindern. Die Steuerung des Gerätes und die Signaldetektion erfolgt über die mitgelieferte Software der Firmen Jasco und Oxford.

Die untersuchten Proben waren in speziell entworfenen Probenhaltern angesetzte Lösungen oder Nujolverreibungen zwischen zwei Suprasil-Glasscheiben. Der Probenhalter selbst ist aus Kupfer hergestellt, um eine gute thermische Ankopplung an die eingestellte Temperatur zu gewährleisten, und mit einer Bohrung (\varnothing 15 mm) zur Aufnahme der Probe versehen. Das Design dieses Probenhalters ist in der folgenden Abbildung 3.1.3 aufgezeigt. Sowohl oberhalb als auch unterhalb der Probe besteht am Probenhalter die Möglichkeit, einen Temperatursensor zu befestigen.

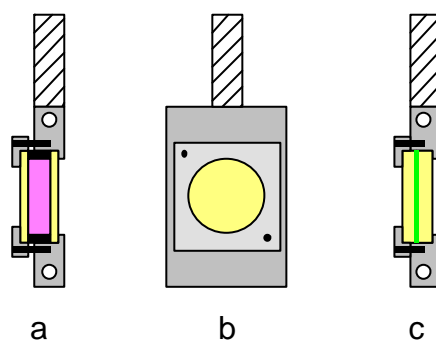


Abb. 3.1.3: Design des MCD-Probenhalters (b), einer gelösten Probe (a) und einer Nujolverreibung (c)

Zur Aufnahme der ESR-Spektren konnten zwei Geräte aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K.-P. Dinse im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt genutzt werden. Im einzelnen waren dies

ein CW-Spektrometer im X-Band der Firma Bruker, Typ ESP 300, und ein CW-Spektrometer im W-Band der Firma Bruker, Typ EleXSys 680. Der untersuchte Temperaturbereich lag dabei zwischen 80 – 300 K (X-Band) bzw. 10 – 300 K (W-Band).

Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 300 MHz an einem Bruker WM300 NMR-Spektrometer aufgenommen, das vom Institut für Organische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt betrieben wird.

3.1.4 Charakterisierung der festen und flüssigkristallinen Phasen

Die Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen erfolgte mittels Intensitätsmessungen an unorientierten pulverförmigen Proben an einem horizontalen Zweikreis-Röntgen-Diffraktometer (STOE STADI 2) mit einem positionsempfindlichen Detektor (STOE mini PSD). Das Gerät bietet die Möglichkeit, den 2θ -Bereich von 1 – 50° zu variieren. Dabei können Temperaturen von 30 – 200 °C an der Probe angelegt werden. Der Messplatz ist in [Klä89] und [Fan91] genauer beschrieben.

Weiterhin stand in der Arbeitsgruppe ein Differential-Scanning-Calorimeter Typ DSC 2C der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Mit diesem Gerät konnten Phasenübergänge im Temperaturbereich von ~ 5 – 300 °C erfasst werden.

Die Wärmekapazitätsmessungen an zwei Komplexen wurden in der Gruppe von Prof. M. Sorai (Osaka University, Japan) an einem kommerziellen Calorimeter des Typs PPMS 6000 von Quantum Design vorgenommen.

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Fuess im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt vorgenommen. Die Reflexsammlungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie an einem Vierkreisdiffraktometer (Nonius CAD 4) durchgeführt. Die Datenaufarbeitung und Datenauswertung erfolgte mit Hilfe der Programme XRED 96, SHELXS-86 [She86] und SHELXS-93 [She93] der Firma STOE.

Die Aufnahmen bei Raumtemperatur am Rasterelektronenmikroskop erfolgten an einem hochauflösenden Gerät der Firma Phillips FEG XL 30. Die Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop wurden an einem Gerät der Firma JEOL, Typ JEM 3010, durchgeführt. Beide Mikroskope stehen im Fachbereich Materialwissenschaft zur Verfügung.

Eine mikroskopische Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen konnte an einem Polarisationsmikroskop der Firma Leitz, Typ Ortholan Pol, in Verbindung mit einem Mettler FP82-Heiztisch vorgenommen werden. Mit Hilfe des Heiztisches wird der Temperaturbereich von 30 – 300 °C abgedeckt. Das Mikroskop ist zusätzlich noch mit einer Videokamera der Firma Sony Typ HyperHAD ausgerüstet, um Texturbilder digital aufnehmen und verarbeiten zu können.

3.1.5 Analytik

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt an einem Gerät der Firma Perkin Elmer, Typ 240 B angefertigt.

3.2 Untersuchte Verbindungen

Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich um Metall-Porphyrin-Komplexe. Als Zentralionen dienten Eisen(III), Mangan(III) und Vanadium(IV).

Die Mangan-Komplexe sollten mittels radikalischen Tetracyanoethylen-Molekülen verbrückt werden, so dass eine lineare Kettenstruktur entsteht. In Abbildung 3.2.1 ist diese aus der Literatur bekannte chemische Struktur dargestellt [Gri97, Mil94]. Für die Eisenkomplexe wurde eine ähnliche Struktur erhofft. Im Falle der Vanadiumverbindung sollte die Verbrückung über den axialen Sauerstoff des Vanadyl-Ions erfolgen, dies ist in Abbildung 3.2.2 gezeigt.

Die als Liganden eingesetzten metallfreien Porphyrine wurden bis auf das Tetra-(pentafluorophenyl)porphyrin F_5 -TPP selbst synthetisiert. Die Verbindung F_5 -TPP wurde bei Porphyrin-Systems zugekauft. Die metallfreien Porphyrine der Alkyl- und der Alkoxy-Serie wurden zusätzlich noch auf ihre mögliche Flüssigkristallinität hin untersucht.

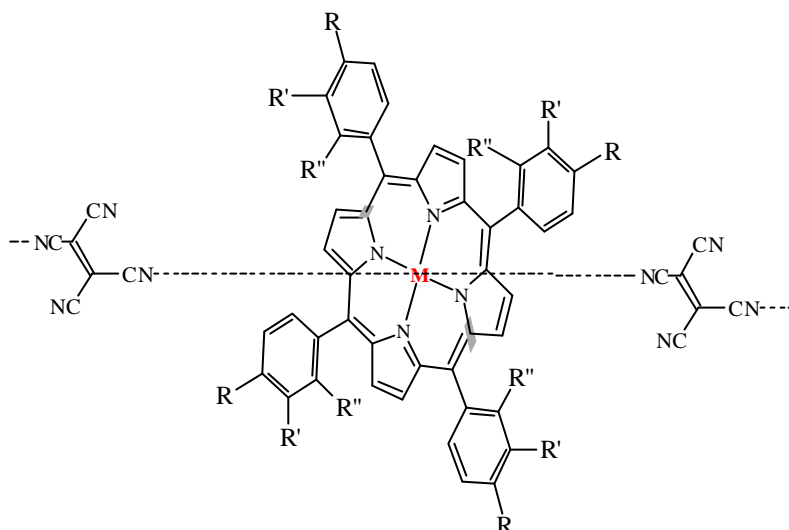


Abb. 3.2.1: Chemische Struktur der untersuchten TCNE-Komplexe

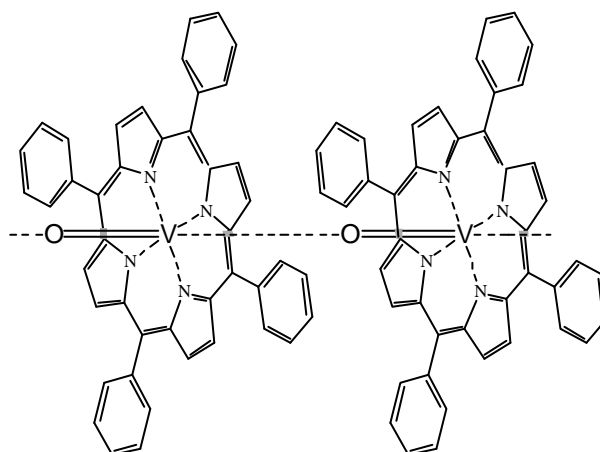


Abb. 3.2.2: Erwartete chemische Struktur des Vanadyl-Komplexes

Die verwendeten Porphyrinsysteme leiten sich von Tetraphenylporphyrin ab, das an den peripheren Phenylringen in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position substituiert wurde (Abb. 3.2.3). Lediglich das F_5 -TPP weist an allen möglichen Positionen der Phenylringe Fluor als Substituenten auf.

Aus Strukturanalysen ist bekannt, dass im Falle der Tetraphenylporphyrine der Porphyrinring eine Ebene bildet, aus der die Phenylringe herausgedreht sind [Fle63, siehe auch Kapitel 4.9].

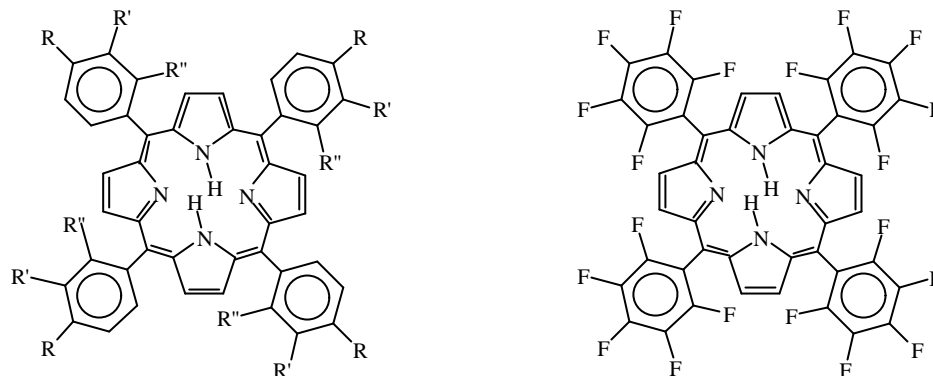


Abb. 3.2.3: Chemische Struktur der verwendeten Porphyrinsysteme

In Abbildung 3.2.4 ist das allgemeine Syntheschema der Mangan- und Eisenverbindungen ausgehend vom Benzaldehyd bis hin zum metallierten und verbrückten Komplex gezeigt.

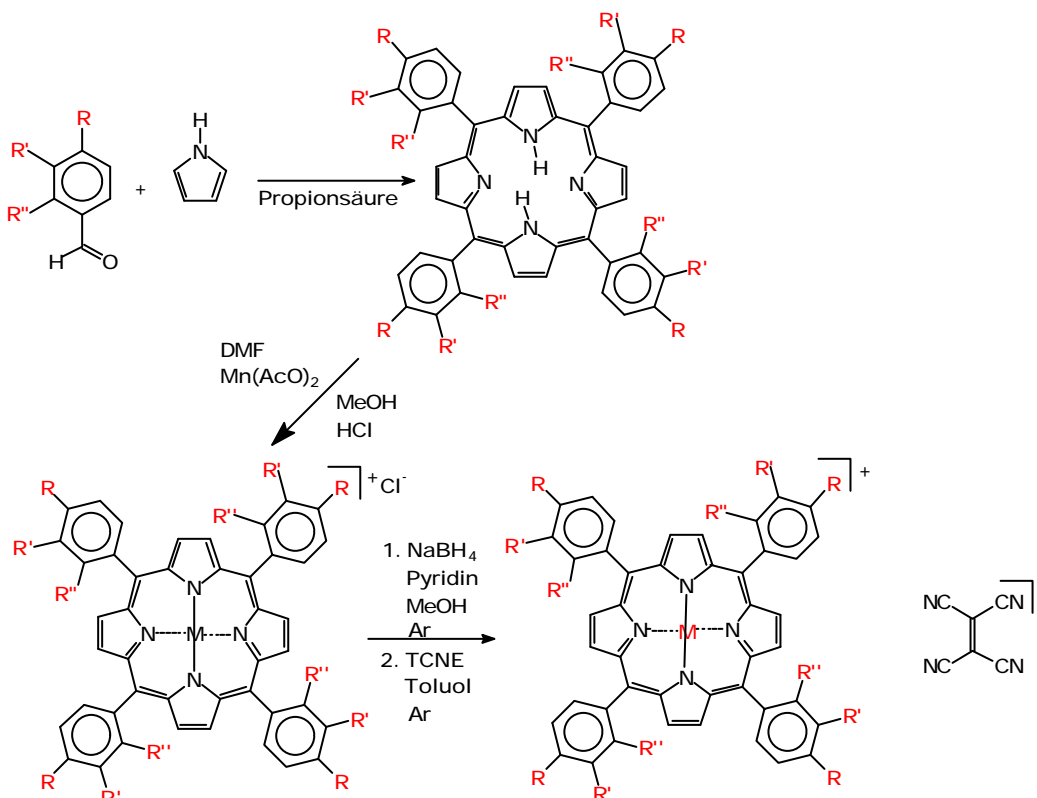


Abb. 3.2.4: Syntheseroute der verbrückten Mn- und Fe-Komplexe

Die Vanadyl-Verbindung wird über eine phenolische Schmelze direkt aus dem Liganden mit einem Vanadium(III)-Salz hergestellt.

Im folgenden sind die einzelnen Synthesen der Liganden und ihrer Komplexe beschrieben.

3.3 Synthesen

3.3.1 *para*-Alkylbenzaldehyde

Die *para*-Alkylbenzaldehyde werden nach einer Vorschrift von Osman synthetisiert.

0.150 mol Titan(IV)chlorid werden in eine auf - 20 °C gekühlte Lösung aus 0.100 mol Alkylbenzol in 50 ml Chloroform getropft. Zu dieser Mischung werden 7.1 ml Dichlormethylmethylether innerhalb von 20 min. zugetropft. Die entstehende Lösung wird weitere 45 min. bei - 20 °C gerührt, bevor sie auf Eis gegossen wird. Anschließend werden 5 mg Hydrochinon als Antioxidanz zugegeben, die organische Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Gemisch wird säulenchromatographisch getrennt (Silikagel 60, Toluol als Eluent). Das gewünschte Produkt wird vom Toluol befreit und getrocknet.

Die dargestellten *para*-Alkylbenzaldehyde sind in Tabelle 3.3.1 aufgelistet.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
<i>para</i> -Decylbenzaldehyd	C ₁₇ H ₂₆ O	34.6 %
<i>para</i> -Undecylbenzaldehyd	C ₁₈ H ₂₈ O	31.3 %
<i>para</i> -Dodecylbenzaldehyd	C ₁₉ H ₃₀ O	32.8 %

Tab. 3.3.1: Dargestellte *para*-Alkylbenzaldehyde

3.3.2 *para*-Alkoxybenzaldehyde

Die *para*-Alkoxybenzaldehyde werden nach einer klassischen Ethersynthese aus *para*-Hydroxybenzaldehyd und den entsprechenden Alkylbromiden hergestellt.

Zu einer Lösung aus 0.100 mol (12.2 g) *para*-Hydroxybenzaldehyd in 250 ml Ethanol werden 0.103 mol (4.1 g) Natriumhydroxid gegeben. In die entstehende Lösung werden 0.100 mol Alkylbromid langsam zugetropft, als Initiator wird etwas Natriumiodid hinzugegeben. Die Lösung wird anschließend 24 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt, danach zuerst unter Luftkühlung, später im Eisbad abgekühlt.

Die entstehenden Produkte werden filtriert und säulenchromatographisch von nicht umgesetzten Eduktresten (Silikagel 60, Toluol als Eluent) getrennt.

Die synthetisierten *para*-Alkoxybenzaldehyde sind in Tabelle 3.3.2 zusammengestellt.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
<i>para</i> -Butoxybenzaldehyd	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	81 %
<i>para</i> -Hexoxybenzaldehyd	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	84 %
<i>para</i> -Octyloxybenzaldehyd	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	79 %
<i>para</i> -Decyloxybenzaldehyd	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	83 %
<i>para</i> -Undecyloxybenzaldehyd	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	86 %
<i>para</i> -Tetradecyloxybenzaldehyd	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	83 %

Tab. 3.3.2: Synthetisierte *para*-Alkoxybenzaldehyde

3.3.3 Substituierte *meso*-Tetraphenylporphyrine

Die substituierten *meso*-Tetraphenylporphyrine wurden nach einer Vorschrift von Adler et al. [Adl67] dargestellt.

0.060 mol des entsprechenden Benzaldehydes werden in 300 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung werden 0.060 mol Pyrrol

schnell hinzugegeben und anschließend noch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende Lösung wird 24 h bei 5 °C gelagert und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Danach wird dieser mit Wasser und Aceton gewaschen und getrocknet. Die Produkte wurden mittels NMR-Spektroskopie identifiziert. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang beigefügt.

In Tabelle 3.3.3 sind die synthetisierten *meso*-Tetraphenylporphyrine zusammengefasst.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
TPP	$C_{44}H_{30}N_4$	21 %
C ₁₀ -TPP	$C_{84}H_{110}N_4$	18 %
C ₁₁ -TPP	$C_{88}H_{118}N_4$	21 %
C ₁₂ -TPP	$C_{92}H_{126}N_4$	16 %
OC ₄ -TPP	$C_{60}H_{62}N_4O_4$	20 %
OC ₆ -TPP	$C_{68}H_{78}N_4O_4$	21 %
OC ₈ -TPP	$C_{76}H_{94}N_4O_4$	18 %
OC ₁₀ -TPP	$C_{84}H_{110}N_4O_4$	21 %
OC ₁₁ -TPP	$C_{88}H_{118}N_4O_4$	23 %
OC ₁₄ -TPP	$C_{100}H_{142}N_4O_4$	19 %
<i>ortho</i> -F-TPP	$C_{44}H_{26}N_4F_4$	23 %
<i>meta</i> -F-TPP	$C_{44}H_{26}N_4F_4$	21 %
<i>para</i> -F-TPP	$C_{44}H_{26}N_4F_4$	21 %
Cl-TPP	$C_{44}H_{26}N_4Cl_4$	23 %
CN-TPP	$C_{44}H_{26}N_4(CN)_4$	21 %

Tab. 3.3.3: Synthetisierte *meso*-Tetraphenylporphyrine

3.3.4 Vanadyl-Porphyrin-Komplex

Ein Gemisch von 615 mg [1.00 mmol] Tetraphenylporphyrin und 1756 mg [5.00 mmol] Vanadium(III)acetylacetonat $V^{III}(acac)_3$ wird 30 min. in einer phenolischen Schmelze auf 250° C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in Dichlormethan aufgenommen und die dabei ausfallenden violetten Kristalle von der Lösung getrennt und getrocknet [Buc85]. Man erhält 327 mg VO(TPP) [0.48 mmol]. Dies entspricht einer Ausbeute von 48 %.

3.3.5 Mangan(III)-Porphyrin-Chloride

Die Mangan(III)-Porphyrin-Chloride werden nach Jones et al. [Jon78] synthetisiert.

0.001 mol substituiertes Tetraphenylporphyrin werden in 350 ml siedendem Dimethylformamid gelöst. Der Lösung wird ein 10-facher Überschuss an Mangan-Acetat-Tetrahydrat zugesetzt und das Ganze anschließend zwei Stunden unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt und auf 350 ml Eis / gesättigte Kochsalz-Lösung gegossen. Danach wird abfiltriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Der grüne Feststoff wird in 200 ml heißem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 200 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Der ausfallende dunkelgrüne Feststoff wird abfiltriert, gewaschen und aus Hexan/Toluol (1:1) umkristallisiert.

In Tabelle 3.3.4 sind die entstehenden Mn(III)-Porphyrin-Chloride aufgezeigt.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
Mn-TPP-Cl	$MnC_{44}H_{28}N_4Cl$	21 %
Mn-C ₁₀ -Cl	$MnC_{84}H_{108}N_4Cl$	18 %
Mn-C ₁₁ -Cl	$MnC_{88}H_{116}N_4Cl$	21 %
Mn-C ₁₂ -Cl	$MnC_{92}H_{124}N_4Cl$	16 %
Mn-OC ₄ -Cl	$MnC_{60}H_{60}N_4O_4Cl$	17 %
Mn-OC ₆ -Cl	$MnC_{68}H_{76}N_4O_4Cl$	17 %
Mn-OC ₈ -Cl	$MnC_{76}H_{92}N_4O_4Cl$	18 %

Mn-OC ₁₀ -Cl	MnC ₈₄ H ₁₀₈ N ₄ O ₄ Cl	21 %
Mn-OC ₁₁ -Cl	MnC ₈₈ H ₁₁₆ N ₄ O ₄ Cl	23 %
Mn-OC ₁₄ -Cl	MnC ₁₀₀ H ₁₄₀ N ₄ O ₄ Cl	19 %
Mn- <i>ortho</i> -F-Cl	MnC ₄₄ H ₂₄ N ₄ F ₄ Cl	23 %
Mn- <i>meta</i> -F-Cl	MnC ₄₄ H ₂₄ N ₄ F ₄ Cl	21 %
Mn- <i>para</i> -F-Cl	MnC ₄₄ H ₂₄ N ₄ F ₄ Cl	21 %
Mn-F ₅ -Cl	MnC ₄₄ H ₈ N ₄ F ₂₀ Cl	18 %
Mn-Cl-Cl	MnC ₄₄ H ₂₄ N ₄ Cl ₅	23 %
Mn-CN-Cl	MnC ₄₈ H ₂₆ N ₈ Cl	21 %

Tab. 3.3.4: Mn(III)-Porphyrin-Chloride

3.3.6 Eisen(III)-Porphyrin-Chloride

Auch die Eisen(III)-Porphyrin-Chloride werden nach der Vorschrift von Jones et al. dargestellt. Die verwendeten Eduktmengen stehen im gleichen molaren Verhältnis wie bei der Mn(III)-Porphyrin-Chlorid-Synthese. Als Ausgangssalz wird Fe(III)-Chlorid verwendet. In Tabelle 3.3.5 sind die entsprechenden Fe(III)-Porphyrin-Chloride dargestellt.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
Fe-TPP-Cl	FeC ₄₄ H ₂₈ N ₄ Cl	18 %
Fe-CN-Cl	FeC ₄₈ H ₂₆ N ₈ Cl	21 %

Tab. 3.3.5: Fe(III)-Porphyrin-Chloride

3.3.7 Mangan(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen

Die Synthese der Mangan(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen verläuft über die luftempfindlichen Zwischenstufe der Mn(II)-Porphyrin/Pyridin-Komplexe [Jon78]. Diese luftempfindlichen Verbindungen werden anschließend nach Summerville et al. [Sum78] mit Tetracyanoethylen zu den gewünschten

verbrückten Komplexen umgesetzt. Bei dieser Reaktion ist ein starker Farbumschlag zu beobachten. Während der Ausgangskomplex und das Endprodukt jeweils dunkelgrün sind, ist die luftempfindliche Zwischenstufe von dunkel-violetter Farbe.

Unter Argon-Atmosphäre werden in einer Schutzgasapparatur nach Schlenk einer Lösung aus 0.500 mmol Mn(III)-Porphyrin-Chlorid in 20 ml Pyridin und 20 ml Methanol 10 mmol Natriumborhydrid zugemengt. Die entstehende Lösung wird eine Stunde unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt und anschließend abgekühlt. Der entstehende blauviolette Feststoff wird unter Inertgas abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Umsetzung zum TCNE-verbrückten Komplex wird ebenfalls unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dazu gibt man eine Lösung aus drei Moläquivalenten Tetracyanoethylen in 15 ml Toluol zu dem vakuumgetrockneten Mn(II)-Porphyrin/Pyridin-Komplex und rührt die entstehende Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur. Der ausfallende schwarz-grüne Feststoff wird abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Tabelle 3.3.6 zeigt die Ergebnisse der Synthesen.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
Mn-TPP-TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_{28}\text{N}_8$	88 %
Mn-C ₁₀ -TCNE	$\text{MnC}_{90}\text{H}_{108}\text{N}_8$	60 %
Mn-C ₁₁ -TCNE	$\text{MnC}_{94}\text{H}_{116}\text{N}_8$	-- %
Mn-C ₁₂ -TCNE	$\text{MnC}_{98}\text{H}_{124}\text{N}_8$	63 %
Mn-OC ₄ -TCNE	$\text{MnC}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4$	61 %
Mn-OC ₆ -TCNE	$\text{MnC}_{74}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_4$	63 %
Mn-OC ₈ -TCNE	$\text{MnC}_{82}\text{H}_{92}\text{N}_8\text{O}_4$	64 %
Mn-OC ₁₀ -TCNE	$\text{MnC}_{90}\text{H}_{108}\text{N}_8\text{O}_4$	86 %
Mn-OC ₁₁ -TCNE	$\text{MnC}_{94}\text{H}_{116}\text{N}_8\text{O}_4$	65 %
Mn-OC ₁₄ -TCNE	$\text{MnC}_{106}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{O}_4$	93 %
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{F}_4$	86 %
Mn- <i>meta</i> -F-TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{F}_4$	54 %

Mn- <i>para</i> -F-TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{F}_4$	92 %
Mn-F ₅ -TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_8\text{N}_8\text{F}_{20}$	62 %
Mn-Cl-TCNE	$\text{MnC}_{50}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Cl}_4$	78 %
Mn-CN-TCNE	$\text{MnC}_{54}\text{H}_{26}\text{N}_{12}$	74 %

Tab. 3.3.6: Mn(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen

3.3.8 Eisen(III)-Porphyrin/TCNE-Verbindungen

Die Synthese der Eisen-Komplexe mit TCNE als zusätzlichem Liganden verläuft über die gleiche Syntheseroute wie die zuvor beschriebenen Mangan-Komplexe. Bei den Eisenverbindungen ist der Farbumschlag während der Synthese im Gegensatz zu den Mangan-Komplexen nicht so intensiv. Alle Synthesestufen weisen eine blass-violette Färbung auf.

Die dargestellten Verbindungen und die Syntheseresultate sind in Tabelle 3.3.7 zusammengestellt.

Endprodukt	Formel	Ausbeute
Fe-TPP-TCNE	$\text{FeC}_{50}\text{H}_{28}\text{N}_8$	80 %
Fe-CN-TCNE	$\text{FeC}_{54}\text{H}_{26}\text{N}_{12}$	76 %

Tab. 3.3.7: Fe(III)-Porphyrin-TCNE-Verbindungen

3.3.9 Präparation von Ferrofluidmischungen auf Hexan-Basis

Verschiedene Mischungen aus einem Ferrofluid auf Hexan-Basis (Hexan MF, Fa. Ferronematics) und zwei verschiedenen Mangan(III)-Porphyrin-Komplexen, die bei tiefen Temperaturen kooperative magnetische Eigenschaften zeigen, wurden hergestellt. Die Probenbezeichnung und das Mischungsverhältnis sind in der Tabelle 3.3.8 zusammengestellt.

Bezeichnung	Anteil Ferrofluid	Einwaage Mn-Komplex
MF-OC14-1	10 µl	1.3 mg (Mn-OC ₁₄ -TCNE)
MF-OC14-2	100 µl	1.3 mg (Mn-OC ₁₄ -TCNE)
MF-CH3-1	10 µl	2.0 mg (Mn-CH ₃ -TCNE)

Tab. 3.3.8: Zusammensetzung der Ferrofluid-Mischungen

3.4 Ermittlung der Austauschparameter

Die Austauschkopplungskonstanten innerhalb der linearen Ketten zwischen den zentralen Metallionen und dem verbrückenden Radikalanion wurden nach der von Drillon et al. vorgeschlagenen Gleichung [Dri83] berechnet. Dies geschah mit Hilfe eines eigens erstellten FORTRAN-Programmes.

Innerhalb dieses Programmes wird das im CERN-Computer-Zentrum in Grenoble entwickelte Unterprogramm MINUIT aufgerufen. Danach werden mehrere mögliche FIT-Routinen (Monte-Carlo-Suchmethode, Simplex-Verfahren, Migrad-Verfahren) durchlaufen. Die MINUIT-Routine bietet die Möglichkeit, den zu variierenden Parametern Grenzen zu setzen, so dass physikalisch sinnvolle Werte berechnet werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde die in Gleichung 3.4.1 definierte Fehlersumme minimiert.

$$R = \sum_i^n \frac{|c_{\text{exp},i} - c_{\text{ber},i}| \sqrt{T_i}}{c_{\text{exp},i}} \quad (3.4.1)$$

3.5 Anpassung der MCD-Messungen nach theoretischen Ansätzen

Aus den MCD-Spektren wurden die sogenannten MCD-Sättigungskurven berechnet. Die so gewonnenen Daten können dann mit theoretischen Beschreibungen, die nach dem Modell von Thomson [Tho99, Tho00] berechnet wurden, verglichen werden.

Hieraus ergeben sich Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie am Metallzentrum. Lassen sich die experimentellen Daten in einem numerischen Ansatz anpassen, so ist es möglich, auch Aussagen über die Art und die Größe der Nullfeldaufspaltung zu erhalten.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese

Obwohl die *meso*-Tetraphenylporphyrine das thermodynamisch stabilste Produkt darstellen, ist die Ausbeute bei der Porphyrin-Synthese mit Ergebnissen < 30 % nicht sehr groß. Dies liegt daran, dass neben den gewünschten cyclischen Systemen noch diverse andere kettenförmige Benzaldehyd-Pyrrol-Addukte entstehen. Auch Chlorine entstehen bei der Kondensation der Ausgangsprodukte.

Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt [Adl67, Lin87]. Die Ausbeute kann auch durch längere Reaktionszeiten nicht gesteigert werden, wie von Adler et al. gezeigt wurde.

Die Tetraphenylporphyrine wurden im UV/Vis-Bereich qualitativ vermessen und ihre charakteristische Bandenlage wurde erfasst. Der Erfolg der Verbrückungsreaktion wurde durch Infrarot-Spektroskopie überprüft.

Die Qualität der Mn^{III} -TCNE-Komplexe wurde durch Elementaranalysen untersucht. Dabei zeigte sich, dass in den analysierten Verbindungen wechselnde Mengen an Lösungsmitteln eingelagert sind. Die Bestimmung der Molmassen mithilfe der FD-Massenspektrometrie zeigte nur teilweise Erfolg. Mit dieser Methode ließ sich im Allgemeinen nur ein Signal des Mn-Porphyrins detektieren. Die axial-gebundenen TCNE-Radikalanionen wurden durch diese Messmethode fragmentiert.

Eine Aussage über den Lösungsmittelgehalt der synthetisierten Verbindungen ist nicht nur über Elementaranalysen möglich.

Mithilfe von statischen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und Magnetisierungsmessungen ist eine Überprüfung bedingt möglich.

In Tabelle 4.1.1 sind die aus den Elementaranalysen berechneten Lösungsmittelgehalte zusammengefasst. Es wird die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle pro Mangan-Porphyrin-Einheit angegeben.

Verbindung	Lösungsmittelgehalt
Mn-TPP-TCNE	2 Methanol
Mn-OC ₄ -TCNE	1 Toluol, 1 Methanol
Mn-OC ₆ -TCNE	½ Toluol
Mn-OC ₈ -TCNE	1 Tetracyanoethylen
Mn-OC ₁₀ -TCNE	2 Pyridin, 1 Methanol
Mn-OC ₁₁ -TCNE	1 Toluol
Mn-OC ₁₄ -TCNE	1 Methanol
Mn-C ₁₀ -TCNE	5 Toluol, 3 Methanol
Mn-C ₁₂ -TCNE	2 Toluol, 5 Methanol
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	3 Methanol
Mn- <i>meta</i> -F-TCNE	3 Toluol, 3 Methanol
Mn- <i>para</i> -F-TCNE	½ Methanol
Mn-F ₅ -TCNE	2 Toluol, 4 Methanol
Mn-Cl-TCNE	2 Methanol
Mn-CN-TCNE	½ Toluol, 1 Methanol
Mn-CF ₃ -TCNE	1 Toluol, 2 Methanol
Fe-TPP-TCNE	1 Tetracyanoethylen
Fe-CN-TCNE	4 Methanol
VO-TPP	---

Tab. 4.1.1: Lösungsmittelgehalt der synthetisierten Verbindungen

4.2 Spektroskopische Charakterisierung

4.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die metallfreien und zum Teil auch die komplexierten Porphyrine wurden in Lösung qualitativ im UV/Vis-Bereich vermessen. Dadurch sollten Informationen über mögliche elektronische Effekte der Substituenten an den Arylringen des Tetraphenylporphyrins erhalten werden. Diese könnten sich auch auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexverbindungen auswirken und sich in Verschiebungen der Bandenlage zeigen.

Die experimentell bestimmten Lagen der Absorptionsmaxima der metallfreien Porphyrine sind in der Tabelle 4.2.1 zusammengefasst.

Verbindung	B-Bande	Q-Bande			
TPP	419	517	552	593	652
C ₁₀ -TPP	417	514	547	594	652
C ₁₁ -TPP	419	516	552	592	648
C ₁₂ -TPP	417	514	548	593	652
OC ₄ -TPP	425	521	558	597	653
OC ₆ -TPP	424	520	557	595	652
OC ₈ -TPP	425	521	559	598	654
OC ₁₀ -TPP	422	522	559	598	655
OC ₁₁ -TPP	424	521	558	597	653
OC ₁₄ -TPP	424	522	559	598	654
<i>ortho</i> -F-TPP	417	512	544	587	650
<i>meta</i> -F-TPP	416	513	547	588	645
<i>para</i> -F-TPP	418	515	550	591	649
F ₅ -TPP	413	507	---	584	658
Cl-TPP	420	516	551	592	649
CN-TPP	421	516	550	591	647
CF ₃ -TPP	418	514	549	590	647

Tab. 4.2.1: Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum der Porphyrine in nm

Es zeigt sich, dass die Bandenlage im UV/Vis-Spektrum nahezu unabhängig von der Substitution an den Phenylringen des Porphyrinsystems ist. In den *para*-alkoxy-substituierten Porphyrinen findet sich eine geringfügige Verschiebung der Soret-Bande zu höheren Wellenlängen, während in den *para*-alkyl-substituierten und den halogenierten Verbindungen kaum eine Bandenverschiebung auszumachen ist.

Lediglich bei der Verbindung F_5 -TPP, in der alle Positionen der Phenylringe mit Fluor substituiert sind, findet sich eine dramatische Änderung des UV/Vis-Spektrums. Die üblicherweise auftretende Aufspaltung der Q-Bande in vier Absorptionsmaxima hat sich in der pentafluorierten Verbindung auf drei erniedrigt. Dies kann nach Longo et al. [Lon69] durch einen gegenüber den anderen Porphyrinsystemen erniedrigten Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe und dem Porphyrin-Kern begründet sein. Hinzu tritt noch der elektronenziehende Effekt der Substituenten in *ortho*-Position, der sich nach Kim et al. [Kim72] auf die energetische Lage des $b_2(a_{1u})$ -Orbitals auswirkt und der außerdem zu einem Intensitätsverlust des Q-Banden-Maximums führt. In Abbildung 4.2.1 ist zu erkennen, dass die relative Intensität der $Q_y(0-0)$ Bande bei dem in *ortho*-Stellung substituierten Tetraphenylporphyrin im Vergleich zu den übrigen Banden erniedrigt ist, während sie in der pentafluorierten Verbindung nicht mehr auftritt.

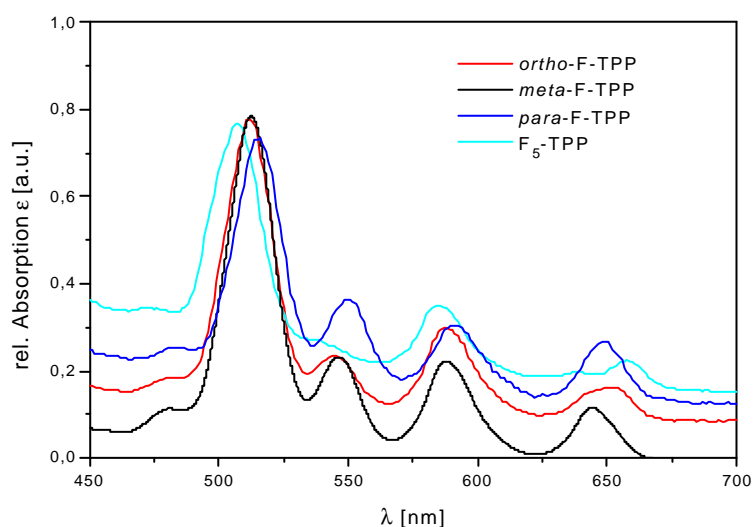


Abb. 4.2.1: Vergleich der UV/Vis-Spektren der fluorierten TPPs

Abbildung 4.2.2 zeigt am Spektrum Komplexes $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ die Änderung der Bandenlage und -form nach dem Metalleinbau. Die durch Symmetrieerhöhung bedingte Reduzierung der Anzahl der Maxima in der Q-Bande von vier auf zwei ist ebenso deutlich zu erkennen wie die durch die Metallierung mit einem Mn^{III} -Ion stattgefundenene bathochrome Verschiebung der Soret-Bande. Dies wirkt sich auf die Farbe der Verbindung aus. Während das metallfreie Tetraphenylporphyrin eine intensive violette Farbe hat, zeigt sich die Mangan(III)-Verbindung in einem tief dunklen Grün.

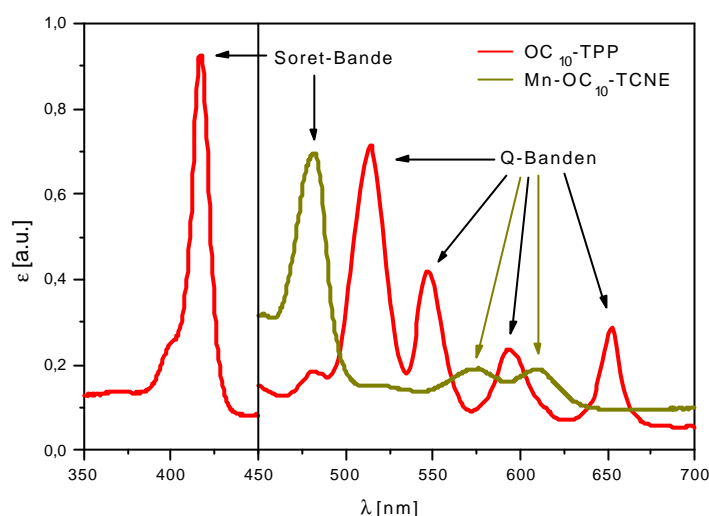


Abb. 4.2.2: UV/Vis-Spektrum von $\text{OC}_{10}\text{-TPP}$ und $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den metallierten Komplexen sind in Tabelle 4.2.2 zusammengefasst.

Verbindung	B-Bande	Q-Bande	
Mn-TPP-TCNE	480	585	622
$\text{Mn-C}_{10}\text{-TCNE}$	482	574	611
$\text{Mn-C}_{12}\text{-TCNE}$	474	575	608
$\text{Mn-}p\text{-F-TCNE}$	470	573	610
Mn-CN-TCNE	465	570	612
$\text{Mn-CF}_3\text{-TCNE}$	466	568	611
Fe-CN-TCNE	418	507	544
Fe-TPP-TCNE	417	513	590
VO-TPP	423	520	551

Tab. 4.2.2: Absorptionsmaxima der metallierten Porphyrin-Komplexe

Im Falle der Eisenverbindung erniedrigt sich die Aufspaltung der Q-Banden ebenfalls von vier auf zwei. In diesem Fall ist allerdings keine Verschiebung der Soret-Bande nach der Metallierung zu erkennen (Abbildung 4.2.3).

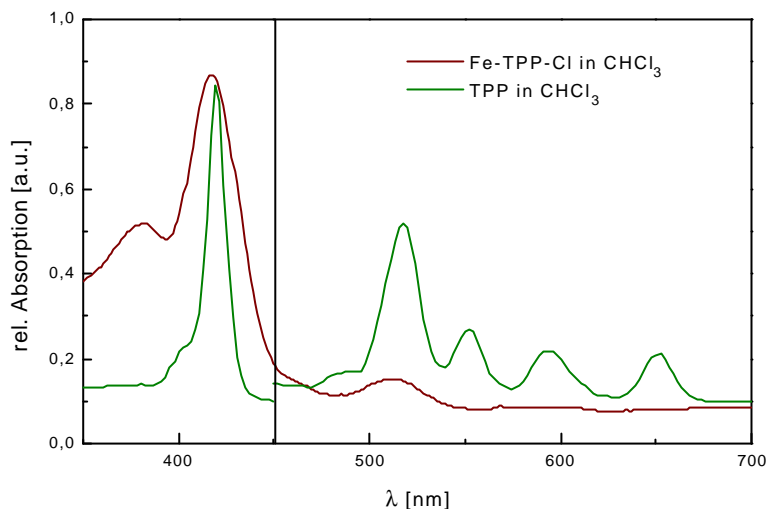


Abb. 4.2.3: Vergleich der UV/Vis-Spektren von Fe-TPP-TCNE und TPP

Ähnliches gilt für VO-TPP, auch hier tritt keine deutliche Verschiebung der Soret-Bande nach dem Metalleinbau auf (Abbildung 4.2.4). Man erkennt dies an der violetten Farbe, die diese Verbindungen aufweisen. Die Symmetrienerhöhung durch den Einbau von Metall-Ionen äußert sich in dieser Verbindung ebenfalls in der Abnahme der Anzahl der Q-Banden-Maxima.

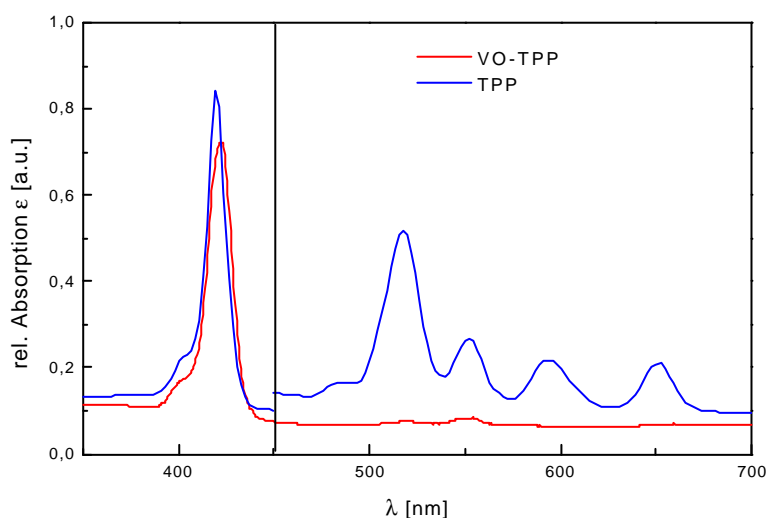


Abb. 4.2.4: Vergleich der UV/Vis-Spektren von VO-TPP und TPP

4.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Der Erfolg der Verbrückungsreaktion lässt sich über eine charakteristische Verschiebung der $\nu_{\text{C-N}}$ Schwingung nachweisen. Im Gegensatz zum freien TCNE, in dem vier äquivalente Cyanogruppen mit Dreifachbindungscharakter vorliegen, sind die beiden Banden im komplexierenden TCNE zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, da durch die Koordination an das Metallzentrum der C-N-Bindungscharakter erniedrigt wird.

Die Untersuchungen der synthetisierten Verbindungen erfolgten anhand von Nujol-Verreibungen zwischen zwei KBr-Platten. Der entsprechende Ausschnitt einiger Spektren ist in Abbildung 4.2.5 gezeigt.

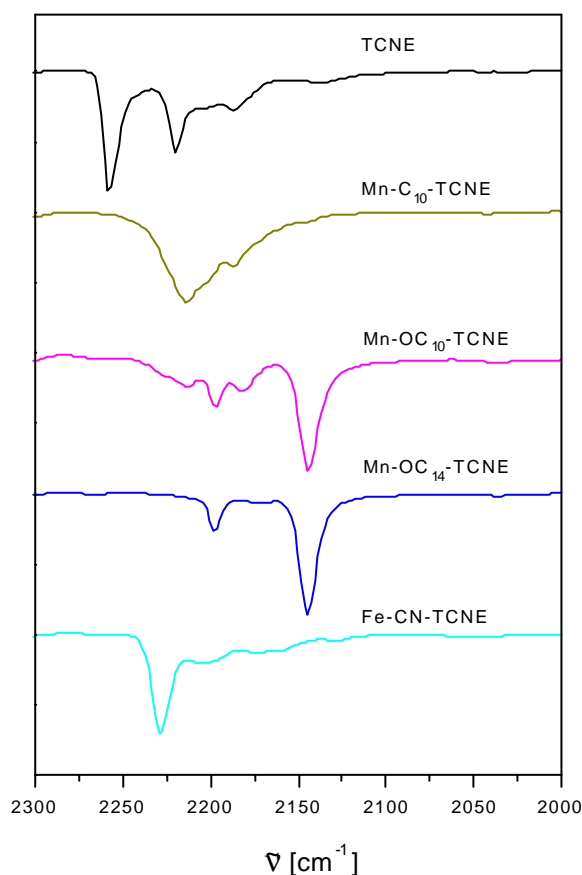


Abb. 4.2.5: Vergleich der Infrarot-Spektren ausgewählter Komplexe

Deutlich zu erkennen ist an diesen Spektren die Verschiebung der Schwingungsbanden ν_{C-N} aufgrund der Komplexbildung des TCNE mit dem Zentralmetallion. Im Falle der alkylierten Verbindung Mn-C₁₀-TCNE und der Eisen-Verbindung Fe-CN-TCNE treten die Schwingungsbanden zu den alkoxy-Komplexen deutlich verschoben auf. Dies gilt auch für die fluorierten Verbindungen Mn-*m*-F-TCNE und Mn-F₅-TCNE. Hier treten keine scharfen Banden auf, es kann nur eine breite Bande bei höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den alkoxylierten Komplexen detektiert werden

Dies ist ein Hinweis auf eine gegenüber den alkoxylierten und halogenierten Verbindungen unterschiedliche Komplexbildung durch das TCNE-Radikal und damit auch einer anderen Struktur. Aus einer veränderten strukturellen Anordnung der TCNE-Liganden ergeben sich zwangsläufig auch andere magnetische Eigenschaften, wie in Kapitel 4.3 besprochen wird.

4.2.3 Elektronenspinresonanz

Die Untersuchungen der Mn^{III} -Porphyrin-Komplexe mithilfe der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie gestaltet sich schwierig. In einer Untersuchung im X-Band der EPR-Spektroskopie sind Mn^{III} -Ionen nicht zu detektieren, da sie aufgrund ihres ganzzahligen Spins und der Nullfeldaufspaltung *epr silent* sind. Das Mikrowellenquantum reicht nicht aus, um ein EPR-Spektrum zu erzeugen [Gol97].

Allerdings lässt sich diese Methode verwenden, um Verunreinigungen mit Mangan-Ionen der Wertigkeiten II und IV auszuschließen, da diese im X-Band der EPR-Spektroskopie zu sehen sind. In einem X-Band-Spektrum tritt damit nur das organische TCNE-Radikal mit einem Landé-Faktor von annähernd $g = 2$ auf. Damit kommt dem EPR-Experiment die Rolle eines „Strukturbeweises“ für das Vorliegen von Mn^{III} -Ionen und TCNE-Radikalen zu. Abbildung 4.2.6 zeigt das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum an $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$.

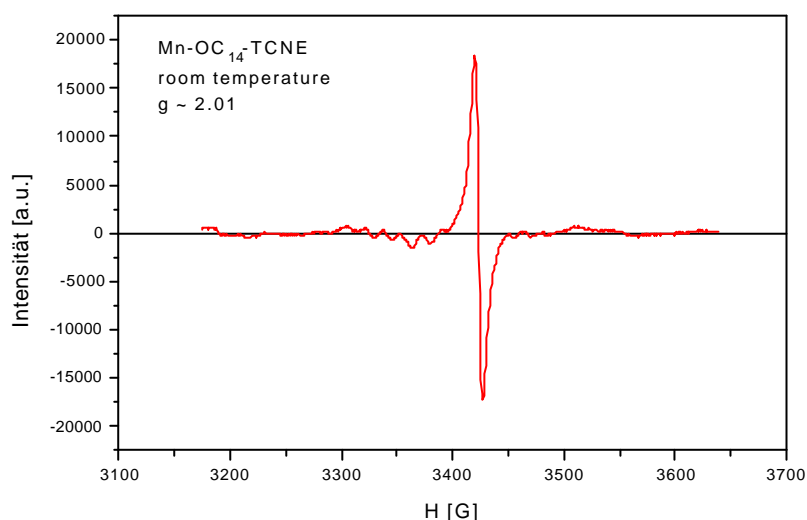


Abb. 4.2.6: EPR-Spektrum von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ bei Raumtemperatur

Das Signal liegt bei $g = 2.01$ und wird durch das organische Radikal verursacht. Weitere Signale treten nicht im Spektrum auf. Damit ist ausgeschlossen, dass Mn^{II} - oder Mn^{IV} -Ionen, auch als Verunreinigungen, in der Probe vorliegen. Dies bestätigt, dass die später beschriebenen magnetischen Effekte Substanzcharakteristika sind, da mithilfe von

elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch Verunreinigungen in Nanopartikelgröße ausgeschlossen werden können. Exemplarisch wurden Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen an der Verbindung Mn-OC₁₄-TCNE durchgeführt. Abbildung 4.2.7 zeigt zwei Bilder der Kristallite. Wie zu sehen ist, liegen hier keine Verunreinigungen in Nanopartikelgröße vor.

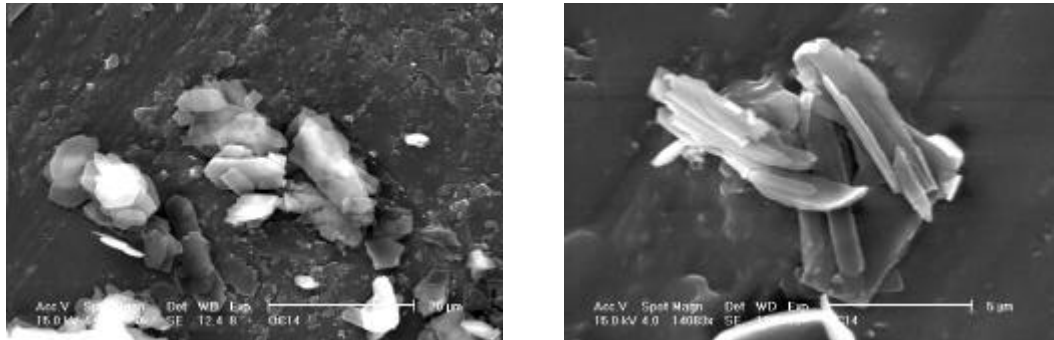


Abb. 4.2.7: REM-Aufnahmen von Mn-OC₁₄-TCNE bei Raumtemperatur

4.3 Statische magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Alle synthetisierten Verbindungen wurden mittels der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Faraday-Magnetometern im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften studiert.

Von den metallfreien Porphyrinen wurde die statische Suszeptibilität bei Raumtemperatur ermittelt. Mithilfe dieser Messungen ist eine genauere Abschätzung des diamagnetischen Anteils anhand der Inkrementmethode für die untersuchten Komplexe möglich.

In Tabelle 4.3.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten molaren magnetischen Suszeptibilitäten der Porphyrinliganden zusammengestellt.

Verbindung	c [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]
TPP	- 535,8
C ₁₀ -TPP	- 1011,2
C ₁₁ -TPP	- 1058,4
C ₁₂ -TPP	- 1105,6
OC ₄ -TPP	- 739,4
OC ₆ -TPP	- 844,6
OC ₈ -TPP	- 935,8
OC ₁₀ -TPP	- 1006,7
OC ₁₁ -TPP	- 1090,7
OC ₁₄ -TPP	- 1256,4
<i>ortho</i> -F-TPP	- 531,3
<i>meta</i> -F-TPP	- 549,4
<i>para</i> -F-TPP	- 501,0
F ₅ -TPP	- 548,4
Cl-TPP	- 552,6
CN-TPP	- 587,0
CF ₃ -TPP	- 623,8

Tab. 4.3.1: Suszeptibilitäten der Porphyrinsysteme

An dieser Tabelle zeigt sich, dass die Pascal'sche Inkrement-Methode [Wei73, Kah93] nur eine Abschätzung der diamagnetischen Suszeptibilität liefert, da sich danach die Suszeptibilitäten der *ortho*-, *meta*- und *para*-fluorierten Tetraphenylporphyrine – entgegen dem experimentellen Verhalten – nicht unterscheiden.

Alle TCNE-verbrückten Komplexe sowie die Vanadyl-Verbindung wurden temperaturabhängig von ~ 4.5 bis 300 K vermessen, außerdem einige ausgewählte monomere Verbindungen mit Chlor als axialem Liganden.

Für die Verbindungen, für die sich im Tieftemperaturbereich ein Maximum im Verlauf des effektiven magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}}(T)$ zeigte, wurde das magnetische Verhalten nach der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Gleichung von Drillon [Dri83] für die Wechselwirkung innerhalb der Ketten angepasst.

Die Messungen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.3.1 Halogen- und Pseudohalogen-substituierte Mn^{III} -Porphyrin-Komplexe

Die Messergebnisse an den Halogen- und Pseudohalogen-substituierten Verbindungen mit einem Maximum in $\mu_{\text{eff}}(T)$ im Tieftemperaturbereich sind in Abbildung 4.3.1 dargestellt.

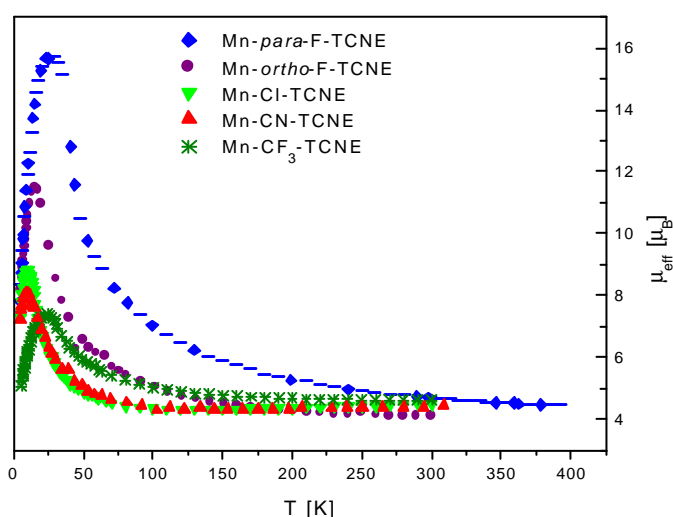


Abb. 4.3.1: $\mu_{\text{eff}}(T)$ der halogenierten und pseudohalogenierten Verbindungen

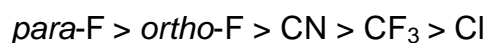
Der Wert des effektiven magnetischen Moments überschreitet dabei in den dargestellten Fällen den Erwartungswert eines monomeren ferromagnetisch gekoppelten Mangan-TCNE-Komplexes von $5.9 \mu_B$ deutlich und zeigt damit das Auftreten einer dreidimensional geordneten magnetischen Phase an.

Tabelle 4.3.2 fasst die nach [Dri83] berechneten Kopplungskonstanten zwischen den Mn^{III} -Ionen und dem TCNE-Radikal zusammen.

Verbindung	J [cm^{-1}]
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	- 75.9
Mn- <i>meta</i> -F-TCNE	---
Mn- <i>para</i> -F-TCNE	- 164.1
Mn-F ₅ -TCNE	---
Mn-Cl-TCNE	- 35.0
Mn-CN-TCNE	- 40.6
Mn-CF ₃ -TCNE	- 37.5

Tab. 4.3.2: Berechnete Kopplungskonstanten der Halogen- und Pseudohalogen-substituierten Komplexe

Die *ortho*- und *para*-fluorierten Verbindungen zeigen die größten Kopplungskonstanten. Eine Reihung für die Stärke der Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Substituenten stellt sich in dieser Verbindungsklasse wie folgt dar:



Die Messung an der pentafluorierten Verbindung Mn-F₅-TCNE ist in der Abbildung 4.3.2 gezeigt. Es ergeben sich keine Hinweise auf das Vorliegen einer kooperativen magnetischen Phase. Auch das Vorliegen einer linearen Kettenstruktur ist aufgrund des experimentellen Befundes nicht nachzuweisen. Die Probe verhält sich paramagnetisch mit einer Weisschen Konstante $\Theta = -1.99$ K.

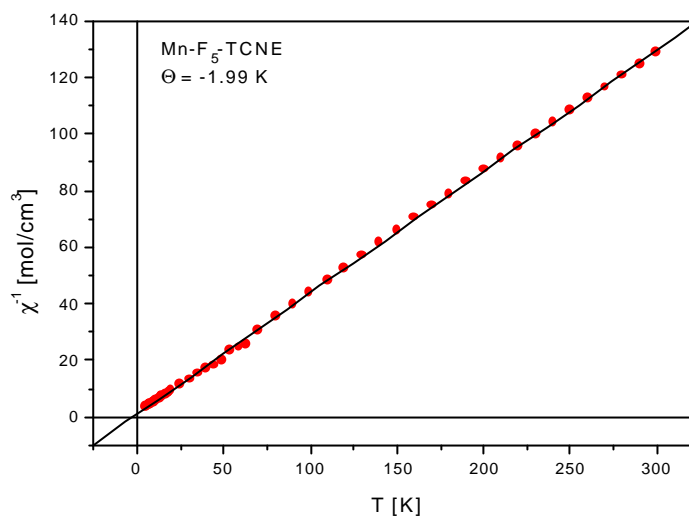


Abb. 4.3.2: Curie-Weiss-Darstellung von Mn-F₅-TCNE

Dies lässt darauf schließen, dass hier nur monomere Mn-F₅-TCNE-Einheiten vorliegen. Eine Verbrückung über TCNE findet in dieser Verbindung nicht statt.

Damit deckt sich das magnetische Verhalten mit den Hinweisen basierend auf der Infrarot-Spektroskopie. Analoge Überlegungen gelten auch für die meta-substituierte Verbindung Mn-*m*-F-TCNE, deren magnetische Suszeptibilität in der Abbildung 4.3.3 gezeigt wird.

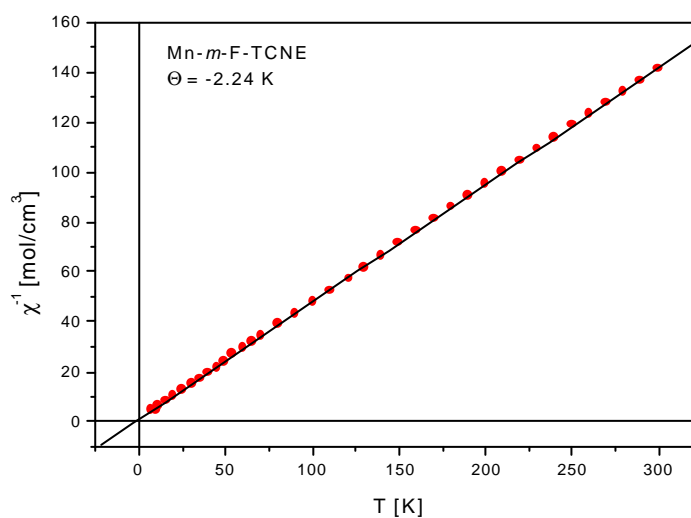


Abb. 4.3.3: Reziproke magnetische Suszeptibilität von Mn-*m*-F-TCNE

Auch in diesem Fall wird nach der statischen Suszeptibilitätsmessung Paramagnetismus nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz beobachtet.

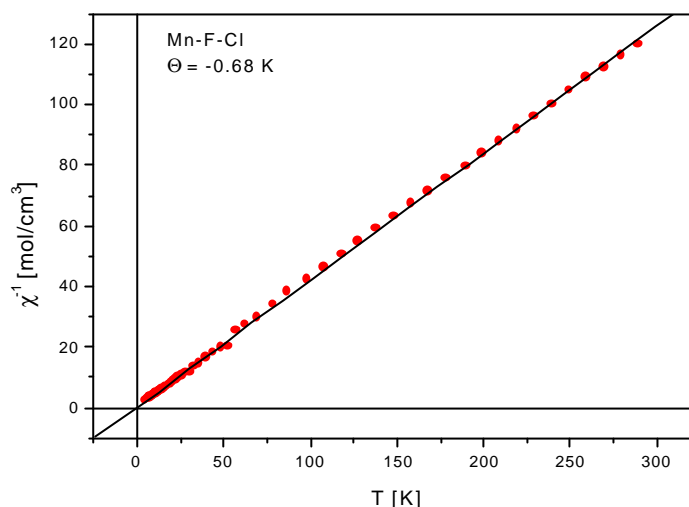


Abb. 4.3.4: Reziproke magnetische Suszeptibilität von Mn-F-Cl

Die fluorierten Verbindungen Mn-F₅-TCNE und Mn-*m*-F-TCNE zeigen die gleichen paramagnetischen Eigenschaften wie die monomere Zwischenstufe aus der Synthese, in der ein Chlorid-Ion als axialer Ligand fungiert. Die inverse magnetische Suszeptibilität eines solchen monomeren Komplexes ist in der Abbildung 4.3.4 am Beispiel von Mn-F-Cl gezeigt.

4.3.2 Alkyl-substituierte Mn^{III}-Porphyrin-Komplexe

In den folgenden Abbildungen 4.3.5 – 4.3.7 sind die Messungen an der unsubstituierten Stammverbindung Mn-TPP-TCNE und den alkyl-substituierten Verbindungen Mn-C₁₀-TCNE und Mn-C₁₂-TCNE dargestellt.

Bei Mn-TPP-TCNE tritt im Tieftemperaturbereich ein Maximum im Verlauf des effektiven magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}}(T)$ bei 17.5 K mit einem Betrag von 10.21 μ_B auf. Damit übersteigt das effektive magnetische Moment, wie auch bei den halogenierten Komplexen, den Erwartungswert eines ferromagnetisch gekoppelten Komplexes von 5.9 μ_B deutlich und zeigt das Auftreten einer dreidimensionalen magnetischen Ordnung in der Substanz.

Allerdings unterscheidet sich die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Kopplungskonstante ($J = -51.3 \text{ cm}^{-1}$) deutlich von der in [Mil94] beschriebenen ($J = -117 \text{ cm}^{-1}$).

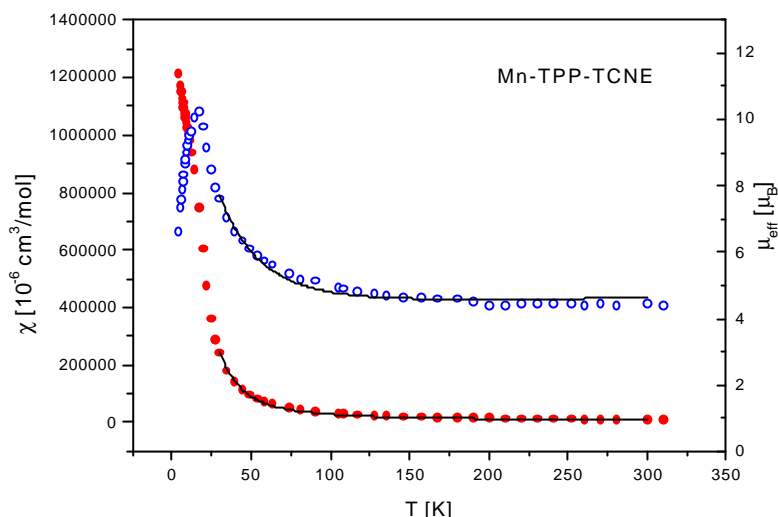
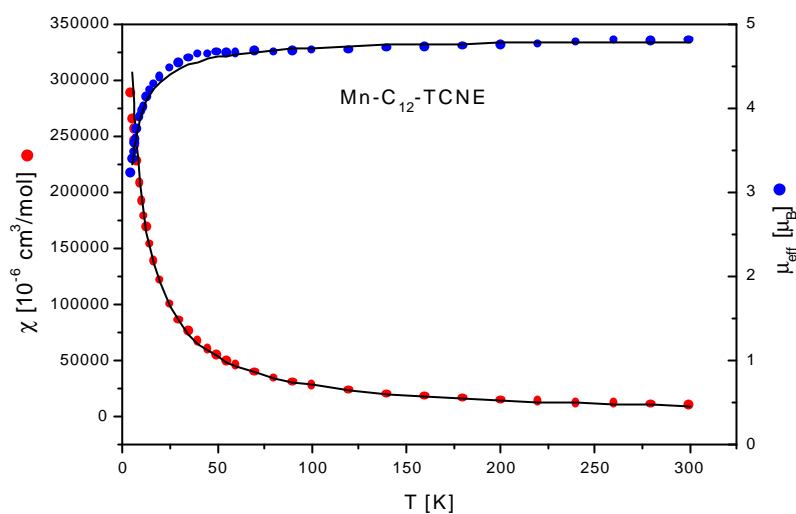
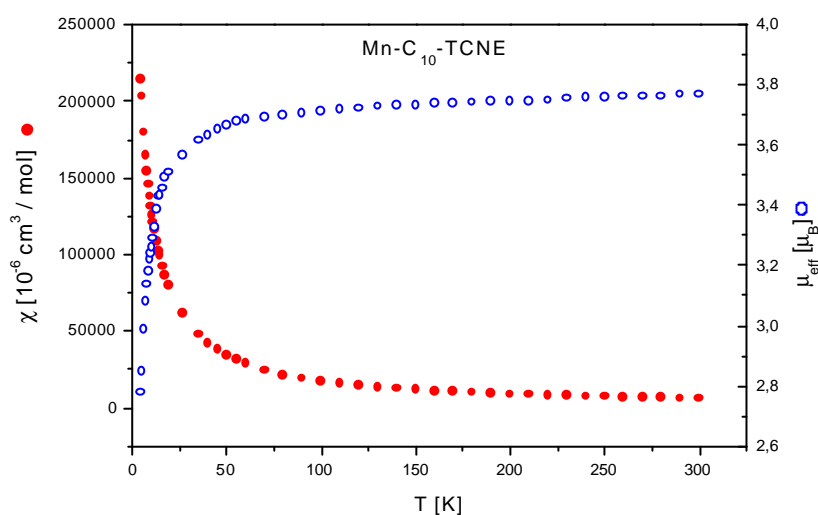


Abb. 4.3.5: $\chi(T)$ und $\mu_{\text{eff}}(T)$ von Mn-TPP-TCNE

Dies wird durch den unterschiedlichen Lösungsmittelgehalt in der Verbindung verursacht. Die von Miller et al. beschriebene Verbindung enthielt 2 Moleküle Toluol pro Mangan-Porphyrin-Einheit, während bei der in dieser Arbeit untersuchten Verbindung 2 Moleküle Methanol in der Struktur verbleiben. Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Menge und der Art des eingelagerten Lösungsmittel und der dadurch geänderten Struktur sind in der Literatur beschrieben. Durch das Einlagern der Lösungsmittelmoleküle ändern sich die Bindungswinkel zwischen den verbrückenden TCNE-Radikalen und den Mangan-Porphyrin-Einheiten. Brandon et al. haben dies mittels Einkristallstrukturanalysen an einem chlorierten Mangan-Porphyrin-Komplex zeigen können [Bra98].

Im Gegensatz dazu wird bei den beiden alkylierten Verbindungen ein konstanter Wert des effektiven magnetischen Moments über weite Teile des untersuchten Temperaturbereichs gefunden. Erst bei tiefen Temperaturen fällt das effektive magnetische Moment ab.

Abb. 4.3.6: $\chi(T)$ und $\mu_{\text{eff}}(T)$ von $\text{Mn-C}_{12}\text{-TCNE}$ Abb. 4.3.7: $\chi(T)$ und $\mu_{\text{eff}}(T)$ von $\text{Mn-C}_{10}\text{-TCNE}$

In diesen Verbindungen zeigen sich auch keine Hinweise für das Vorliegen einer linearen eindimensionalen ferrimagnetischen Kette. Diese würden sich nach Drillon [Dri83] durch das Auftreten eines Minimums im Verlauf $\mu_{\text{eff}}(T)$ zeigen, wie in Kapitel 2.1.3 erläutert wurde.

In der Abbildung 4.3.8 ist eine Curie-Weiss-Darstellung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Mn-C}_{12}\text{-TCNE}$ gezeigt. Dabei ergibt sich eine Weiss'sche Konstante von $\theta = -5 \text{ K}$ für diese Verbindung.

Mit der gleichen Vorgehensweise lässt sich für Mn-C₁₀-TCNE eine Weiss'sche Konstante von $\theta = -3.5$ K ermitteln.

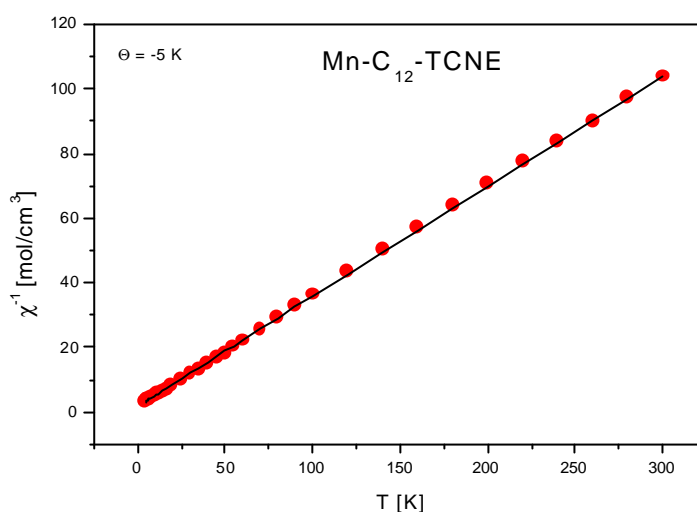


Abb. 4.3.8: Curie-Weiss-Darstellung $\chi^{-1}(T)$ von Mn-C₁₂-TCNE

In diesen Verbindungen liegen demnach formal schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen vor, die den Abfall des effektiven magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen verursachen. Erklären kann man dies über die bei Mn^{III}-Ionen bekannte Nullfeldaufspaltung, die erst im Tieftemperaturbereich Auswirkungen auf das gemessene magnetische Verhalten zeigt. Eine weitreichende Ordnung kann nach diesen Experimenten in den langkettig alkylierten Verbindung ebenso wenig nachgewiesen werden wie das Vorliegen einer ferrimagnetischen Kettenstruktur. Das magnetische Verhalten der langkettigen Alkylverbindungen ähnelt dem der beiden fluorierten Komplexe Mn-F₅-TCNE und Mn-*m*-F-TCNE sowie dem monomeren Komplex Mn-F-Cl (Kap. 4.3.1).

Die experimentell gefundenen magnetischen Eigenschaften der beiden alkylierten Komplexe können aus der strukturellen Beschreibung (Kap. 4.7) heraus verstanden werden.

4.3.3 Alkoxy-substituierte Mn^{II} -Porphyrin-Komplexe

Die statischen Suszeptibilitätsmessungen für die alkoxy-substituierten Verbindungen sind in Abbildung 4.3.9 graphisch dargestellt.

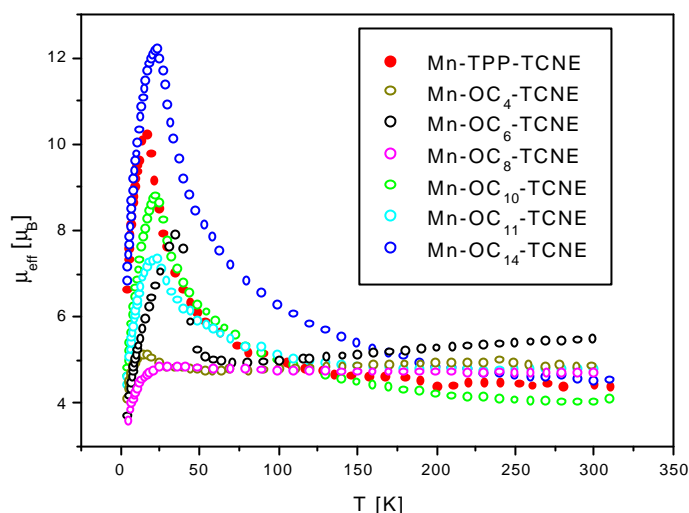


Abb. 4.3.9: Effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}}(T)$ der Alkoxy-Komplexe

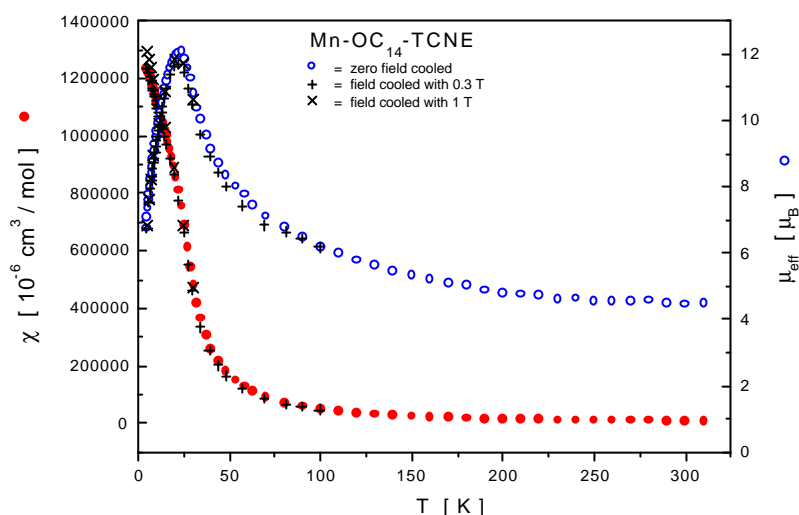
Im Tieftemperaturbereich tritt bei allen alkoxy-substituierten Verbindungen ein Maximum im Verlauf des effektiven magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}}(T)$ bei ca. 25 – 30 K auf. Dies ist bei der Verbindung Mn-OC₈-TCNE am schwächsten ausgeprägt, bei Mn-OC₁₄-TCNE aber am deutlichsten. Zum Vergleich ist in der Abbildung das magnetische Verhalten der unsubstituierten Verbindung Mn-TPP-TCNE mit dargestellt.

Die nach [Dri83] berechneten Kopplungskonstanten zwischen dem Zentralion und dem TCNE-Radikal innerhalb der Kette sind in Tabelle 4.3.3 für die Alkoxy-substituierten Verbindungen zusammengefasst.

Verbindung	J [cm ⁻¹]
Mn-OC ₄ -TCNE	-10,4
Mn-OC ₆ -TCNE	- 36,7
Mn-OC ₈ -TCNE	- 12,2

Mn-OC ₁₀ -TCNE	- 80,7
Mn-OC ₁₁ -TCNE	- 49,1
Mn-OC ₁₂ -TCNE [Gri97]	- 123,7
Mn-OC ₁₄ -TCNE	- 102,8

Tab. 4.3.3: Berechnete Kopplungskonstanten der Alkoxy-Komplexe

Abb. 4.3.10: Field-cooled und zero-field-cooled Messung an Mn-OC₁₄-TCNE

Mithilfe von *field-cooled* und *zero-field-cooled* Messungen an Mn-OC₁₄-TCNE sollte untersucht werden, ob sich durch das Abkühlen unter dem Einfluss eines angelegten Magnetfeldes Ordnungseffekte in der Substanz erzielen lassen. In Spingläsern ist es denkbar, dass solche Ordnungseffekte in der Probe induziert werden können. Sie äußern sich dann in – gegenüber der ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlten Probe – geänderten Werten des effektiven magnetischen Moments.

Wie in Abbildung 4.3.10 zu sehen ist, zeigen sowohl die bei einem Magnetfeld von 0.3 T (+) als auch die bei einem Feld von 1.0 T (x) abgekühlten Proben keine Unterschiede im Vergleich zu dem ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlten Komplex. Magnetfeldinduzierte Ordnungseffekte treten demnach in dieser Verbindung bei Feldstärken bis zu 1.0 T nicht auf.

4.3.4 Eisen^{III}-Porphyrin-Komplexe

Die Abbildung 4.3.11 präsentiert die statischen magnetischen Suszeptibilitäten und die effektiven magnetischen Momente für Fe-TPP-TCNE und Fe-CN-TCNE.

Das effektive magnetische Moment übersteigt dabei in beiden Verbindungen den Erwartungswert von $6.16 \mu_B$ eines ungekoppelten $5/2 - 1/2$ Spinsystems (Fe^{III} – TCNE-Radikal) bei Raumtemperatur deutlich. Vor allem im Falle von Fe-CN-TCNE scheint das effektive magnetische Moment auch noch weit von einer Sättigung entfernt zu sein, die für einen Paramagneten bei Raumtemperatur erwartet wird.

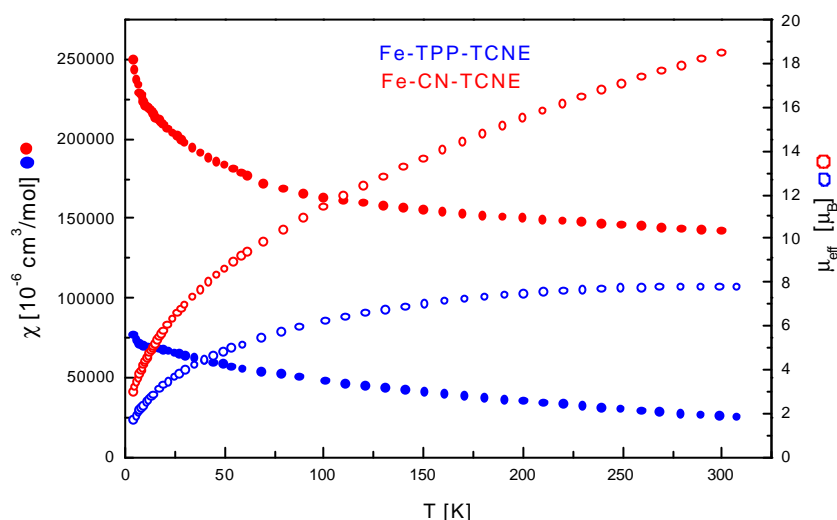


Abb. 4.3.11: $\chi(T)$ und $\mu_{\text{eff}}(T)$ von Fe-TPP-TCNE und Fe-CN-TCNE

Dieses Verhalten kann durch Verunreinigungen mit Eisen-Ionen in anderen Oxidationsstufen wie beispielsweise Fe₂O₃ (Fe^{III}) und FeO (Fe^{II}) bedingt sein. Sollte eine solche Verunreinigung vorliegen, wird das effektive magnetische Moment eine Abhängigkeit von der zur Messung angelegten Feldstärke zeigen. Die Abbildung 4.3.12 zeigt die Resultate der feldabhängigen Messungen an den beiden Eisen-Komplexen bei Raumtemperatur.

Die bei den Untersuchungen nachgewiesenen Feldabhängigkeiten des effektiven magnetischen Moments weisen demnach darauf hin, dass in diesen Verbindungen neben dem gewünschten Fe^{III}-Porphyrin auch noch

Eisen-Ionen anderer Wertigkeit vorliegen. Dies ist insbesondere bei der CN-substituierten Verbindung zu erkennen, da hier nicht nur in der temperaturabhängigen Messung $\mu_{\text{eff}}(T)$ sondern auch in der feldabhängigen Messung $\mu_{\text{eff}}(H)$ große Abweichungen vom paramagnetischen Verhalten eines reinen Fe^{III} -Ions auftreten.

Die Erklärung für das Auftreten der Eisen-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen dürfte in der während der Synthese benötigten Redox-Reaktion (siehe Kapitel 3.3.6 und 3.3.8) liegen. Ausgehend von einem Fe^{III} -Porphyrin wird das Zentralion zuerst zu Fe^{II} reduziert, um anschließend mit dem verbrückenden TCNE wieder zu Fe^{III} oxidiert zu werden. Bei diesen Redox-Reaktionen können auch Ionen anderer Wertigkeit entstehen.

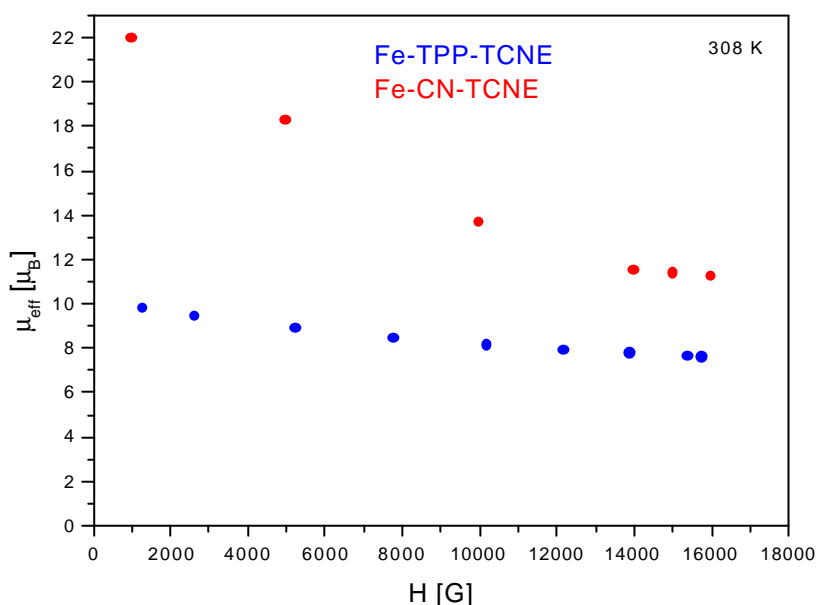


Abb. 4.3.12: Feldabhängiger Verlauf von μ_{eff} für Fe-TPP-TCNE und Fe-CN-TCNE

Ein geänderter Syntheseverlauf [Wyn97], der ohne die drastische Redoxreaktion mit NaBH_4 auskommt, wurde kürzlich in der Literatur für Mangan-Porphyrin-Komplexe beschrieben. Ob diese Syntheseroute auch auf die Eisen-Porphyrin-Komplexe angewendet werden kann, muss noch überprüft werden.

4.3.5 Vanadium^{IV}-oxo-Tetraphenylporphyrin

In Abbildung 4.3.13 ist die Messung der Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Moments an VO-TPP gezeigt. Die Verbindung verhält sich im gesamten Temperaturbereich paramagnetisch, es bildet sich kein weitreichender kooperativer Magnetismus aus.

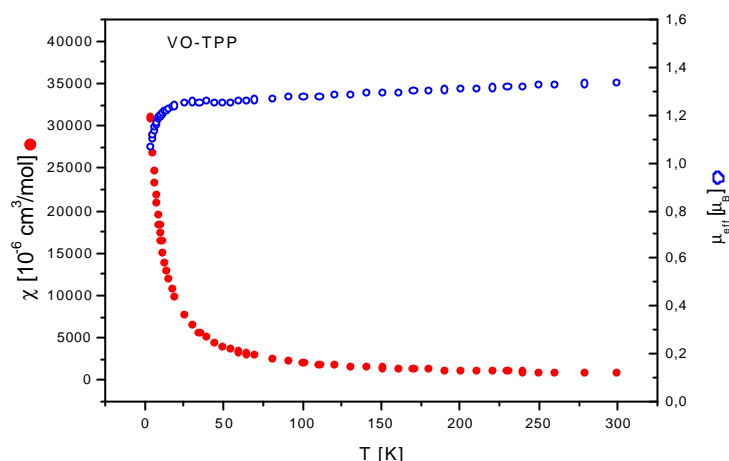


Abb. 4.3.13: $\chi(T)$ und $\mu_{\text{eff}}(T)$ von VO-TPP

Auch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Vanadium(IV)-Ionen über den axialen Sauerstoff, wie sie von Drake et al. [Dra75] für eine andere Vanadylverbindung beschrieben wurde, findet sich bei dieser Substanz nicht. Die Erklärung für das Fehlen einer solchen Kopplung lässt sich aus der Struktur der Verbindung herleiten. Diese wird in Kapitel 4.7 diskutiert.

Der Abfall des effektiven magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen kann über eine antiferromagnetische Intercluster-Wechselwirkung erklärt werden.

Aus der in Abbildung 4.3.14 gezeigten Curie-Weiss-Darstellung lässt sich diese Intercluster-Wechselwirkung über eine Weiss'sche Konstante zu $\theta = -1.3 \text{ K}$ bestimmen.

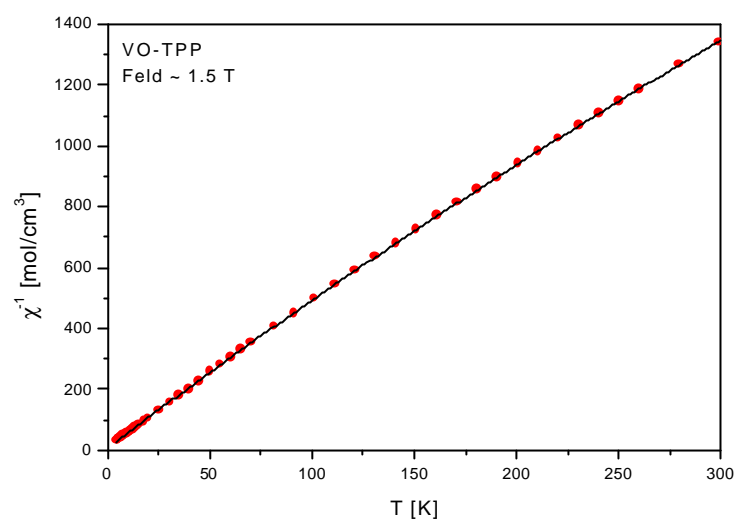


Abb. 4.3.14: Curie-Weiss-Darstellung $\chi^{-1}(T)$ von VO-TPP

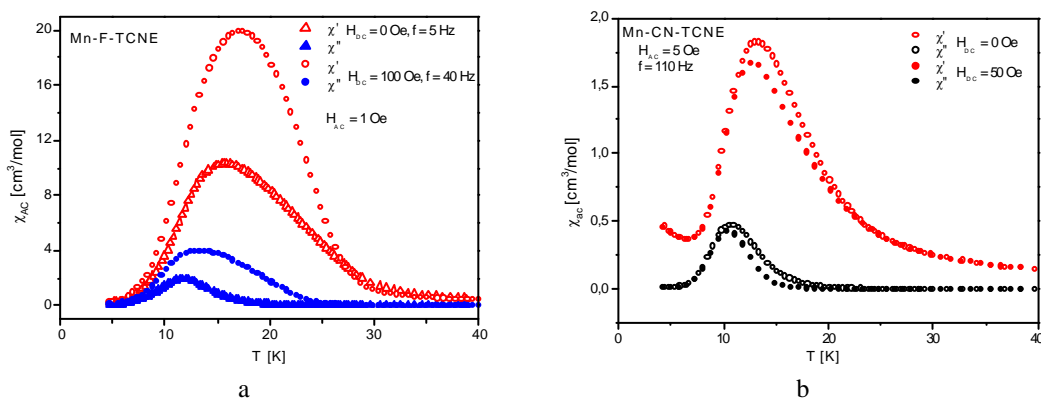
4.4 Dynamische Suszeptibilitätsmessungen

Verbindungen, die in den statischen Suszeptibilitätsmessungen durch das Auftreten eines Maximums im temperaturabhängigen Verlauf des effektiven magnetischen Moments $\mu_B(T)$ Hinweise auf eine dreidimensionale magnetische Phase zeigen, wurden auch auf ihre dynamische magnetische Suszeptibilität hin untersucht.

Im Folgenden sind ausgewählte Messungen beschrieben. Dabei wurden sowohl das alternierende Magnetfeld und dessen Frequenz als auch das statische Magnetfeld variiert. Bei den einzelnen Messungen sind diese Parameter immer mit angegeben.

4.4.1 Halogen- und Pseudohalogen-substituierte Mn^{III} -Porphyrin-Komplexe

Tritt in den Verbindungen ein breites Signal in der dynamischen magnetischen Suszeptibilität auf, so deutet dies auf den Übergang einer paramagnetischen Phase in einen *spin glas*-Zustand. In einem solchen Fall bezeichnet man die Verbindung auch als Ferroglas [Bal99]. Die Komplexe Mn-F-TCNE, Mn-*ortho*-F-TCNE, Mn-Cl-TCNE und Mn-CN-TCNE weisen dieses Verhalten auf. Der Beginn des Überganges wird hierbei durch den *Onset* des Peaks in $\chi'(T)$ beschrieben, der sich aus einer linearen Extrapolation des Signals bis zum Wert $\chi' = 0$ ermitteln lässt. Dieser Übergang lässt sich auch in Messungen der spontanen Magnetisierung oder der Remanenz nachweisen (siehe Kapitel 4.7).



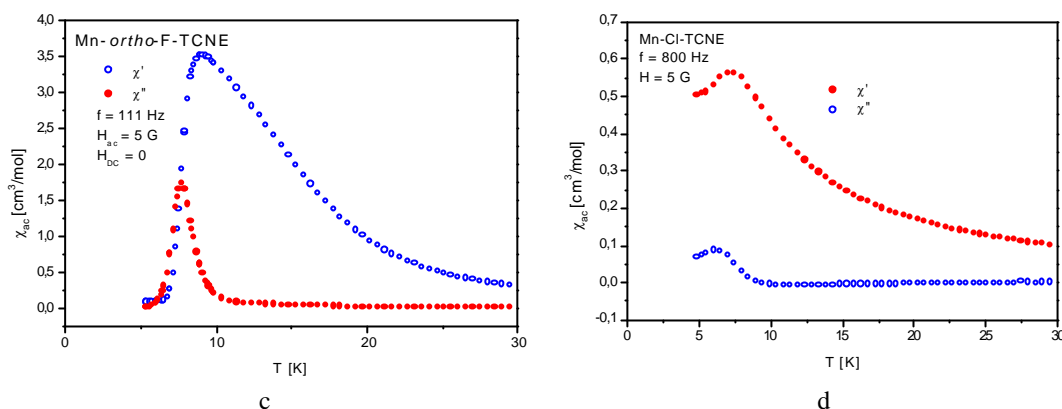


Abbildung 4.4.1: Dynamische magnetische Suszeptibilitäten der halogenierten Verbindungen

In den Abbildungen 4.4.1 a – d sind die experimentellen Ergebnisse von Mn-F-TCNE (a), Mn-CN-TCNE (b), Mn-ortho-F-TCNE (c) und Mn-Cl-TCNE (d) zusammengestellt.

An Mn-Cl-TCNE wurde weiterhin noch die Frequenzabhängigkeit des Signals in $\chi'(T)$ detailliert studiert, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4.2 zusammengestellt. Dabei ist zu sehen, dass mit steigender Frequenz die Amplitude des Signals abnimmt und die Temperatur, an der das Maximum in χ_{ac} erreicht wird, ansteigt.

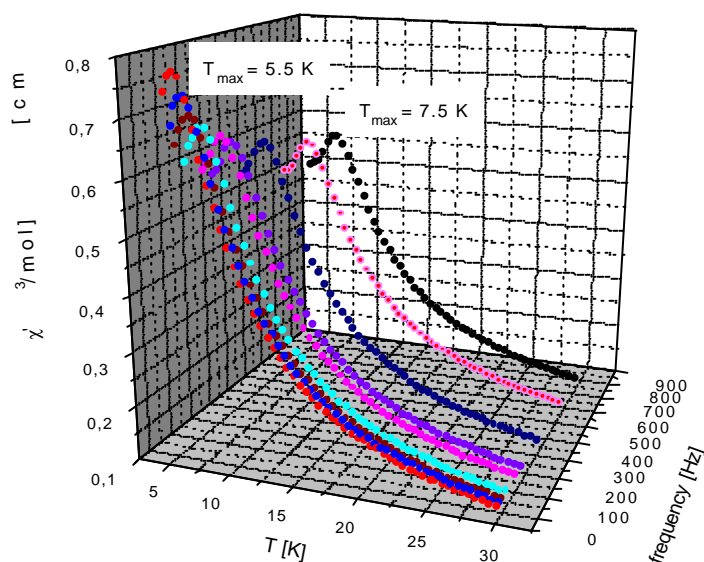


Abb. 4.4.2: Frequenzabhängige dynamische Suszeptibilität von Mn-Cl-TCNE

Je niedriger die Temperatur ist, umso stärker ist die Beweglichkeit der Spins im *spin glas* Zustand behindert. Die Spins können bei hohen Frequenzen des oszillierenden Feldes diesem nicht mehr folgen. Steigt die Temperatur, so nimmt die Beweglichkeit der Spins zu und das Maximum in χ_{ac} verschiebt sich zu höheren Temperaturen.

Die Tabelle 4.4.1 fasst die experimentell ermittelten *Onset*-Temperaturen der beschriebenen Verbindungen zusammen.

Verbindung	T_{Onset} [K]
Mn-Cl-TCNE	~ 18 K
Mn-F-TCNE	~ 28 K
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	~ 23 K
Mn-CN-TCNE	~ 26 K

Tab. 4.4.1: *Onset*-Temperaturen der Ferroglass-Verbindungen

4.4.2 Alkoxy-substituierte Mn^{III} -Porphyrin-Komplexe

Wenn im realen Teil χ' und im imaginären Teil χ'' der dynamischen magnetischen Suszeptibilität scharfe Maxima auftreten, so zeigt dies den Übergang aus einer paramagnetischen in eine magnetisch geordnete Phase an. Tritt ein scharfes Signal in $\chi'(T)$ und $\chi''(T)$ auf, so wird das Maximum in $\chi'(T)$ als kritische Temperatur definiert. Dieses Verhalten sollte von der Frequenz des alternierenden Magnetfeldes weitestgehend unabhängig sein.

Es ist auffällig, dass bei den untersuchten Alkoxy-Verbindungen unterhalb des Maximalwertes eine „Schulter“ im Verlauf $\chi'(T)$ auftritt. Diese ist ebenso wie das Maximum in $\chi''(T)$ frequenzabhängig. Die Frequenzabhängigkeit zeigt das Auftreten einer sogenannten *reentrant-spin glas* Phase an. In dem *reentrant-spin glas* sind die Spins der untersuchten Verbindung, wie in einem „normalen“ *spin glas* eingefroren bzw. deren Beweglichkeit ist eingeschränkt.

Sie können dem angelegten alternierenden Magnetfeld nur noch mit Verzögerung folgen.

An Abbildung 4.4.3 kann dieses Verhalten bei $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ sowohl für den Übergang in eine magnetisch geordnete als auch in eine *spin glas* Phase demonstriert werden.

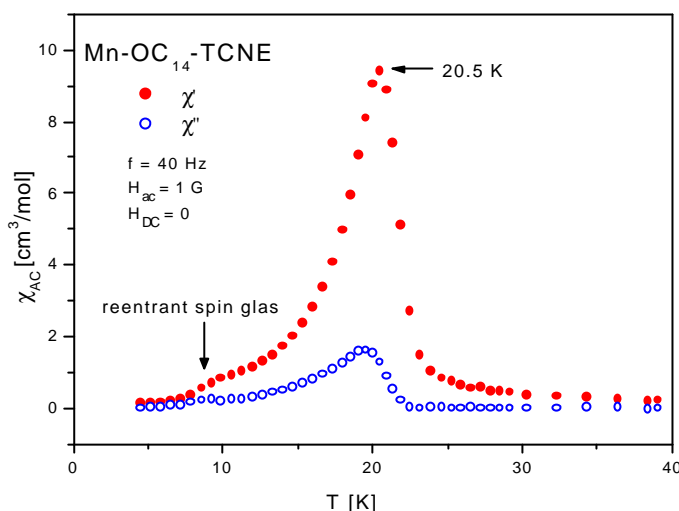


Abb. 4.4.3: Dynamische magnetische Suszeptibilität von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$

Bei 20.5 K tritt im Realteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität χ' ein schmales Maximum auf, das die Phasenübergangstemperatur beschreibt. Zusätzlich ist im Imaginärteil χ'' ein Maximum zu beobachten, das die Absorption magnetischer Energie beschreibt und damit ebenfalls den magnetischen Phasenübergang indiziert. Die „Schulter“ im Realteil χ' bei ca. 10 K zeigt den Übergang aus der geordneten Phase in die *spin glas* Phase. Das Maximum des Realteils der dynamischen magnetischen Suszeptibilität verschiebt sich bei einem Wechsel der Frequenz des alternierenden Magnetfeldes nicht, wie in der folgenden Abbildung 4.4.4 zu sehen ist. Auch hier liegt es bei 20.5 K und liefert ein weiteres Indiz für den Übergang in eine dreidimensional geordnete magnetischen Phase.

Die Schulter in χ'' verschiebt sich bei der höheren Frequenz zu höheren Temperaturen (ca. 15 K), wie es für eine *spin glas* Phase erwartet wird, da

die „eingefrorenen“ Spins erst bei höherer thermischer Energie dem alternierenden Magnetfeld besser folgen können.

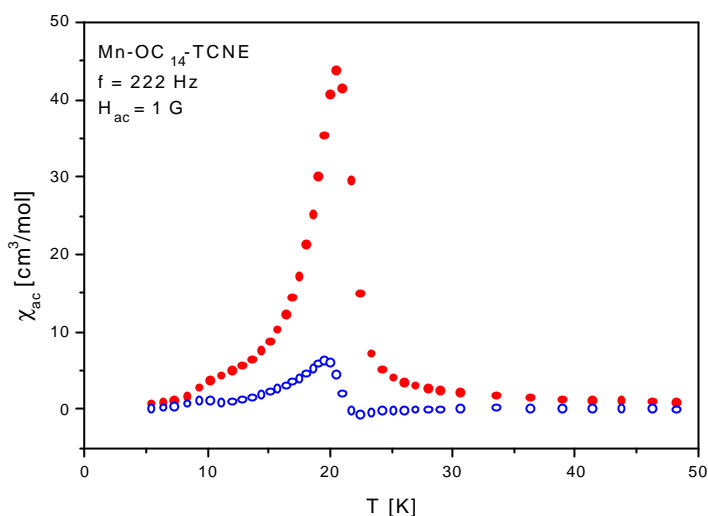


Abb. 4.4.4: Dynamische magnetische Suszeptibilität von Mn-OC₁₄-TCNE

Auch das angelegte oszillierende Magnetfeld hat nur einen Einfluss auf die Amplitude des Signals, nicht auf dessen Lage, wie in Abbildung 4.4.5 gezeigt wird. Bei dieser Messung betrug die Feldstärke des mit 111 Hz oszillierenden Feldes $H_{ac} = 5$ G, die Amplitude jedoch nur noch $\chi' \sim 7$ emu/mol, wohin gegen die Amplituden bei Feldstärken von $H_{ac} = 1$ G Werte im Bereich von $\chi' \sim 10$ emu/mol (40 Hz) bzw. $\chi' \sim 45$ emu/mol (222 Hz) aufgewiesen haben.

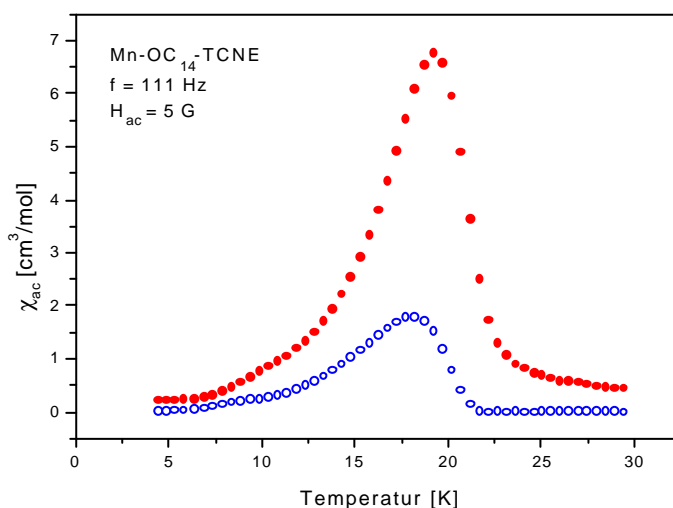


Abb. 4.4.5: Dynamische magnetische Suszeptibilität von Mn-OC₁₄-TCNE

Die experimentell bestimmten kritischen Temperaturen der alkoxy-substituierten Verbindungen sind in Tabelle 4.4.2 festgehalten.

Verbindung	T _c [K]
Mn-OCH ₃ -TCNE ^[Gri96]	5.7
Mn-OC ₆ -TCNE	15.9
Mn-OC ₈ -TCNE	---
Mn-OC ₁₀ -TCNE	21.7
Mn-OC ₁₂ -TCNE ^[Gri97]	21.4
Mn-OC ₁₄ -TCNE	20.5

Tab. 4.4.2: Kritische Temperaturen der untersuchten Verbindungen

Bei der Verbindung Mn-OC₈-TCNE sind im Verlauf der dynamischen magnetischen Suszeptibilität keine definierten Maxima im Realteil und im Imaginärteil zu detektieren. Hier bildet sich aufgrund der sehr geringen magnetischen Kopplung innerhalb der linearen Kettenstruktur keine weitreichende dreidimensionale Kopplung aus. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.4.2 auch die Verbindungen Mn-OCH₃-TCNE und Mn-OC₁₂-TCNE dargestellt. Dabei fällt auf, dass die kritische Temperatur des langkettig substituierten Komplexes Mn-OC₁₂-TCNE kaum von den Übergangstemperaturen der in dieser Arbeit dargestellten langkettigen Verbindungen Mn-OC₁₀-TCNE und Mn-OC₁₄-TCNE abweicht.

4.4.3 Druckabhängige dynamische Suszeptibilitätsmessungen

An den drei Verbindungen Mn-OC₁₀-TCNE, Mn-OC₁₄-TCNE und Mn-F-TCNE wurden druckabhängige Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Diese erlauben so Rückschlüsse auf die Art der magnetischen Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die dreidimensionale Ordnung sowie die kritischen Temperaturen zu erhalten.

In Abbildung 4.4.6 sind die Messergebnisse für $\chi'(T)$ an $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ bei drei unterschiedlichen Drücken aufgezeigt. Die Abbildung 4.4.7 zeigt zusammengefasst den Einfluss des angelegten hydrostatischen Drucks p auf die beobachtete kritische Temperatur dieser Verbindung.

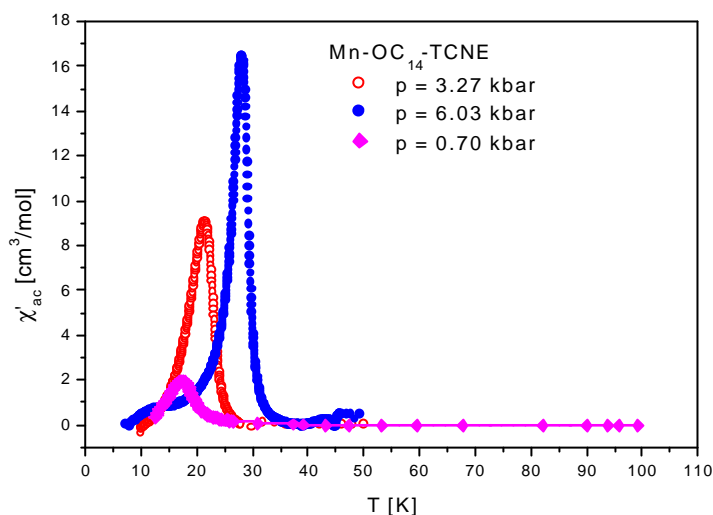


Abb. 4.4.6: Dynamische Suszeptibilität $\chi'(T)$ von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ bei unterschiedlichem hydrostatischen Druck

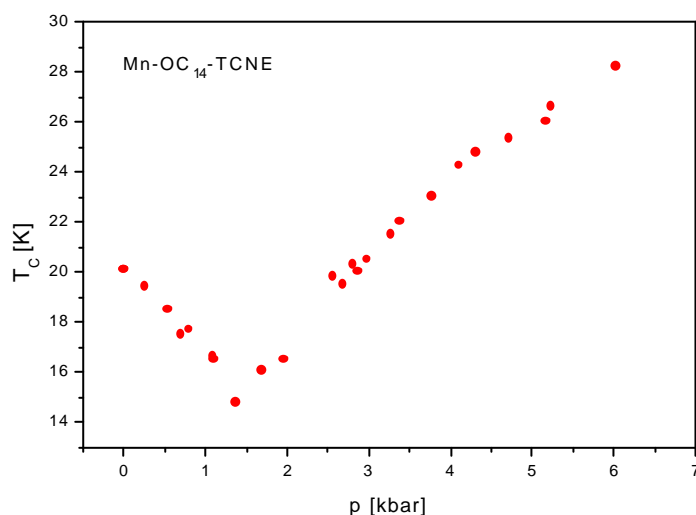


Abb. 4.4.7: Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur $T_c(p)$ für $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$

Die kritische Temperatur fällt dabei anfangs mit zunehmendem Druck ab, bevor sie nach Durchlaufen eines Minimums bei ~ 1.4 kbar ebenso stark wieder zunimmt und bei 21 kbar einen Wert von 37 K erreicht [Fal01].

Auch an den zwei weiteren Komplexverbindungen wurde der Einfluss des hydrostatischen Drucks auf die Lage der kritischen Temperatur untersucht. Abbildung 4.4.8 fasst die Ergebnisse für Mn-OC₁₀-TCNE zusammen, Abbildung 4.4.9 zeigt die Resultate der Druckabhängigkeit an Mn-F-TCNE. Hierbei wird als kritische Temperatur T_c die Temperatur am Maximalwert des Signals im Realteil der dynamischen magnetischen Suszeptibilität definiert, auch bei dem Ferroglass Mn-F-TCNE.

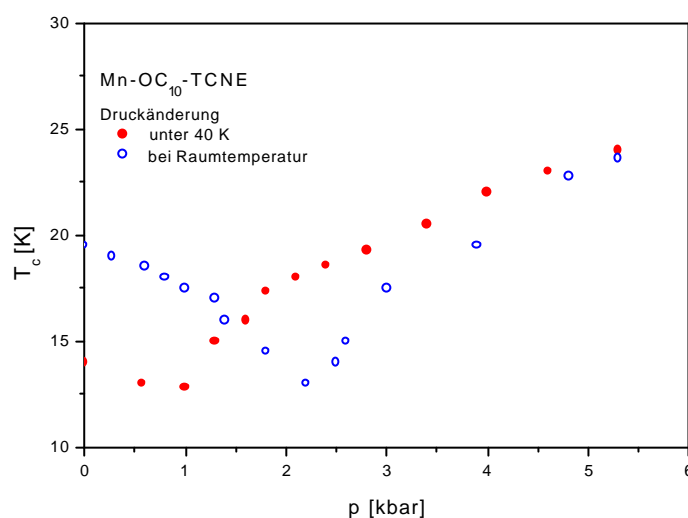


Abb. 4.4.8: Druckabhängigkeit $T_c(p)$ von Mn-OC₁₀-TCNE

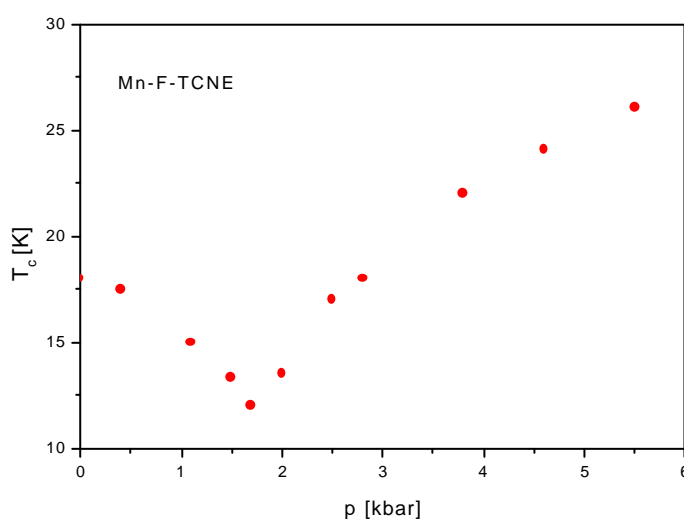


Abb. 4.4.9: Druckabhängigkeit $T_c(p)$ für Mn-F-TCNE

In der folgenden Tabelle 4.4.3 ist der kritische hydrostatische Druck, bei dem das Minimum der kritischen Temperatur erreicht wird, für die drei

untersuchten Verbindungen zusammengefasst. Bei Mn-OC₁₀-TCNE wurde der Druck, der auf die Probe einwirkt, einmal bei Raumtemperatur (^a) und einmal unterhalb von 40 K (^b) geändert. Dies führt zu einer jeweils unterschiedlichen Lage der Minima in der druckabhängigen kritischen Temperatur $T_c(p)$.

Verbindung	p_c [kbar]
Mn-OC ₁₄ -TCNE	~ 1.4
Mn-OC ₁₀ -TCNE	~ 2.2 ^a
	~ 1.0 ^b
Mn-F-TCNE	~ 1.7

Tab. 4.4.3: Kritischer Druck p_c für das Minimum in T_c

Alle drei Komplexverbindungen weisen ein druckabhängiges Verhalten ihrer kritischen Temperaturen auf, die zuerst mit ansteigendem Druck sinken, bevor sie nach dem Durchlaufen eines Minimums wieder stark ansteigen.

Das Auftreten eines druckabhängigen Minimums im Verlauf der kritischen Temperatur erscheint zunächst unerwartet, da diese nach dem Modell der dipolaren Wechselwirkungen zuerst hauptsächlich vom Abstand der Ketten untereinander abhängt, dieser Abstand aber mit zunehmendem Druck abnehmen sollte. Unter Einbeziehung der magnetischen Anisotropie des Mn^{III}-Zentralions lässt sich jedoch das Auftreten dieses Minimums dann erklären, wenn zwei verschiedene Achsen der leichtesten Spinorientierung in der Verbindung vorliegen [Ost01]. Diese beiden Achsen sind in den untersuchten Komplexen vorhanden, da das Tetraphenylporphyrinsystem eigentlich eine tetragonale Symmetrie aufweist, die Ketten aber untereinander pseudo-hexagonal angeordnet sind, wie aus Röntgenpulverdiffraktogrammen ersichtlich wird (siehe Kapitel 4.7).

4.5 Magnetisierungsmessungen

4.5.1 Hysterese, Remanenz und spontane Magnetisierung

Molekulare Ferromagnete zeigen unterhalb ihrer kritischen Temperatur klassische ferromagnetische Eigenschaften. Dazu gehört unter anderem die magnetische Hysterese. Sind die Verbindungen erst einmal magnetisiert, so bleibt eine remanente Magnetisierung auch nach Abschalten des externen Feldes erhalten. Um die in der Verbindung verbleibende Magnetisierung wieder zu zerstören, muss das sogenannte Koerzitivfeld angelegt werden. Die beiden Größen Remanenz und Koerzitivität sind über Magnetisierungsmessungen zugänglich. Sie sind in der Regel stark temperaturabhängig. Anhand der Hysterese-Kurven ist es auch möglich, magnetische Materialien in harte (breite Hysterese) und weiche (schmale Hysterese) Magnete zu unterteilen.

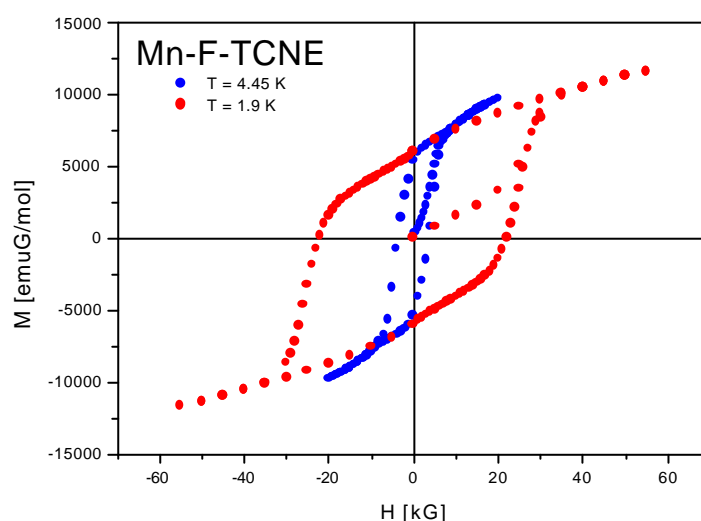


Abb. 4.5.1: Hysterese-Kurven von Mn-F-TCNE

In Abbildung 4.5.1 sind die Hysterese-Kurven von Mn-F-TCNE bei zwei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt, Abbildung 4.5.2 zeigt den Verlauf der Hysterese von Mn-*ortho*-F-TCNE. An diesen beiden Messungen kann die starke Temperaturabhängigkeit der Koerzitivität besonders gut demonstriert werden.

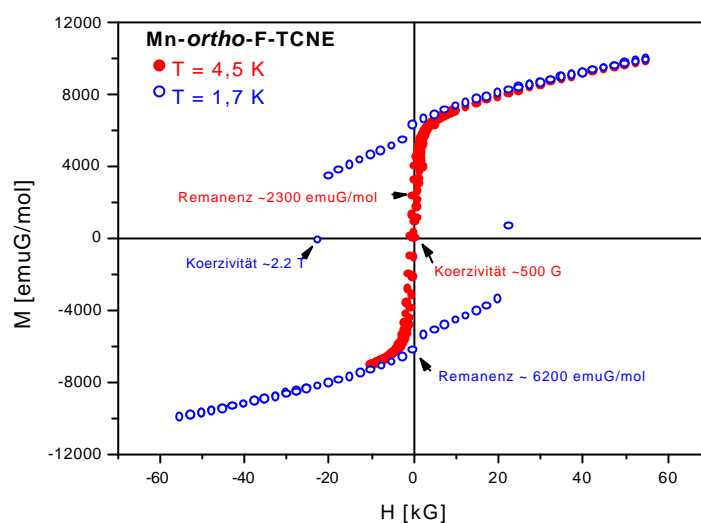
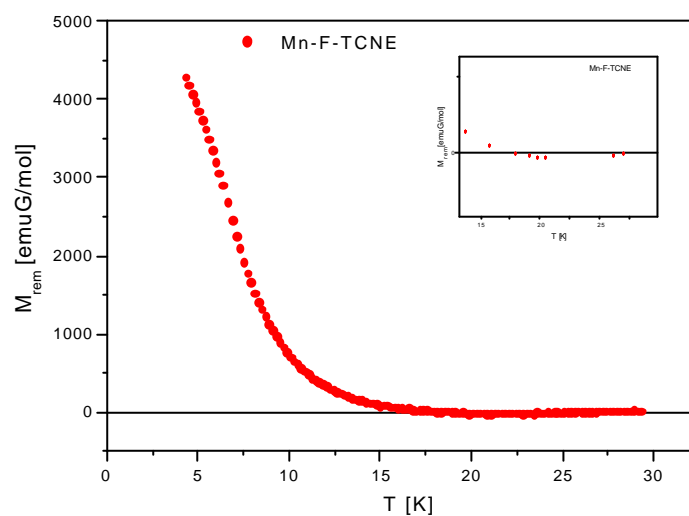


Abb. 4.5.2: Hysterese-Kurven von Mn-ortho-F-TCNE

Die Temperaturabhängigkeit der Remanenz wird in der Abbildung 4.5.3 für die Verbindung Mn-F-TCNE aufgezeigt.

Abb. 4.5.3: Temperaturabhängigkeit der Remanenz $M_{\text{rem}}(T)$ von Mn-F-TCNE

In der Ausschnittsvergrößerung sieht man, dass nach dem Durchlaufen eines Minimums und einer „negativen“ Magnetisierung die Remanenz bei $\sim 28 \text{ K}$ absolut zusammengebrochen ist. Dieses Ergebnis deckt sich sowohl mit dem *Onset* des Signals in $\chi'(T)$ aus den Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilität als auch mit den Resultaten der spontanen

Magnetisierung, die in Abbildung 4.5.4 dargestellt ist. Auch hier ist zu erkennen, dass bei ~ 28 K eine Magnetisierung in der Probe auftritt.

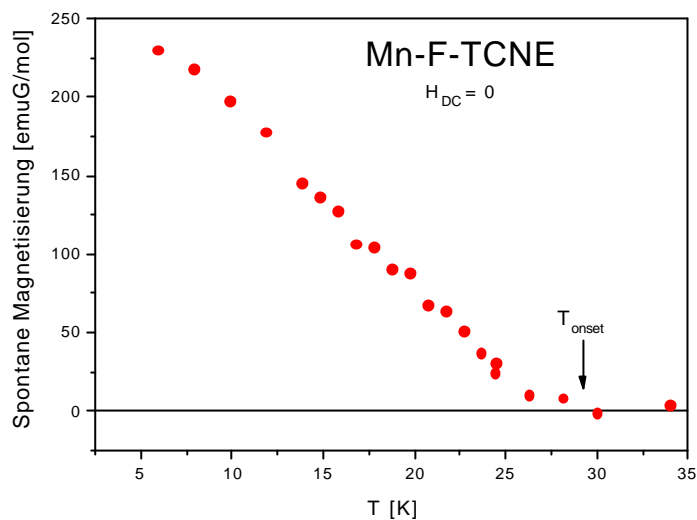


Abb. 4.5.4: Spontane Magnetisierung von Mn-F-TCNE

In Abbildung 4.5.5 ist die Hysterese der Alkoxy-substituierten Verbindung Mn-OC₁₄-TCNE skizziert. Die Koerzitivität ist hier bei weitem nicht so stark wie bei dem *para*-Fluor-substituierten Komplexes ausgeprägt.

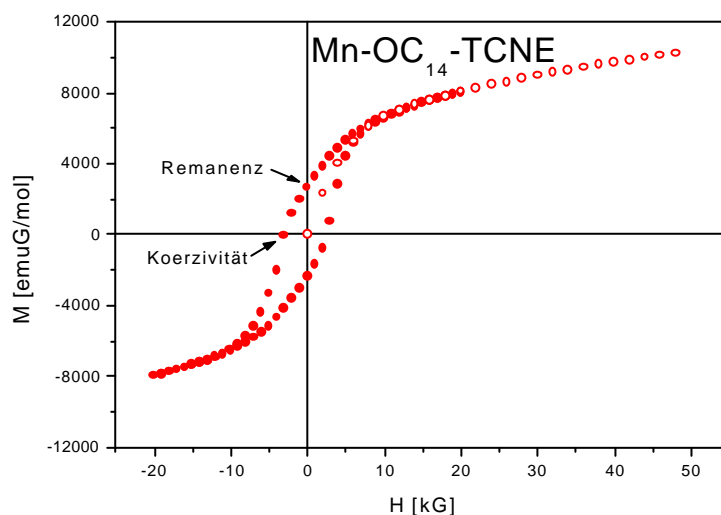


Abb. 4.5.5: Hysterese von Mn-OC₁₄-TCNE bei 4.5 K

Die Tabelle 4.5.1 fasst die gemessenen Koerzitivitäten und Remanenzen zusammen.

Verbindung	Remanenz [emuG/mol]	Koerzivität [G]	T _{exp} [K]
Mn-OC ₆ -TCNE	1730	4510	4.4
Mn-OC ₈ -TCNE	---	---	4.3
Mn-OC ₁₀ -TCNE	1600	2980	4.8
Mn-OC ₁₂ -TCNE [Bal99b]	2900	5000	4.2
	5900	21000	2.3
Mn-OC ₁₄ -TCNE	2650	2960	4.5
Mn-CN-TCNE	1070	2000	4.3
Mn-F-TCNE	5980	4260	4.4
	6040	22020	1.9
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	2300	510	4.5
	6270	22530	1.7

Tab. 4.5.1: Koerzivität und Remanenz der untersuchten Komplexe

4.5.2 Hochfelduntersuchungen der Sättigungsmagnetisierung

Aus Messungen der Sättigungsmagnetisierung sind Auskünfte über den Spin-Zustand der Komplexe möglich. So lässt sich mit diesen Messungen beispielsweise auch die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Ketten nachweisen.

Um die in dieser Arbeit betrachteten Mn-Komplexe magnetisch zu sättigen, sind Felder nötig, die an der TU Darmstadt nicht zur Verfügung stehen. Es war allerdings möglich, zwei ausgewählte Verbindungen durch Dr. M Guillot am CERN-Labor in Grenoble bei hohen Magnetfeldern zu untersuchen.

Die Messungen an Mn-F-TCNE und Mn-CN-TCNE sind in den folgenden Abbildungen 4.5.6 und 4.5.7 dargestellt.

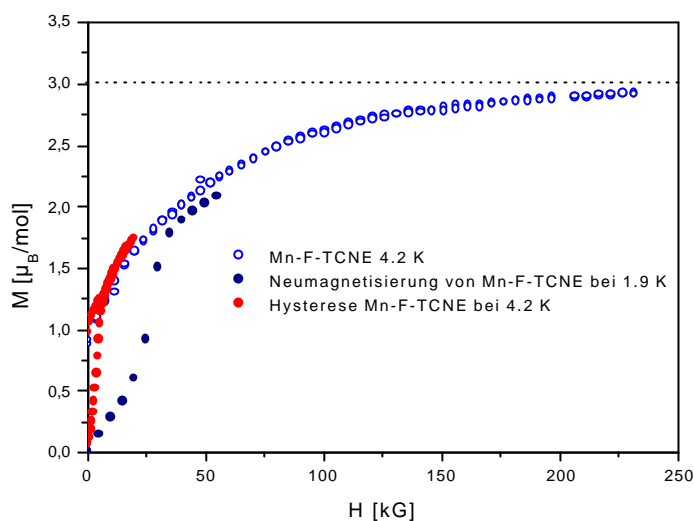


Abb. 4.5.6: Sättigungsmagnetisierung von Mn-F-TCNE

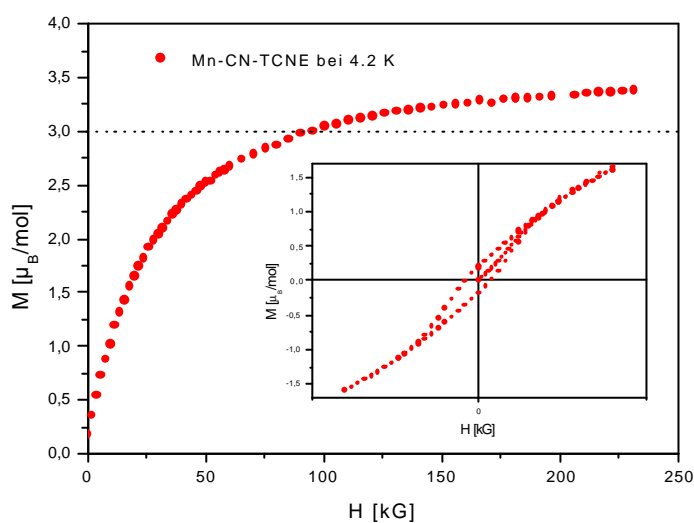


Abb. 4.5.7: Sättigungsmagnetisierung von Mn-CN-TCNE

Aus Abbildung 4.5.6 ist zu erkennen, dass die Sättigungsmagnetisierung von Mn-F-TCNE einem Grenzwert von $3 \mu_B/\text{mol}$ zustrebt. Das entspricht der aus den statischen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen aufgefundenen antiferromagnetischen Kopplung zwischen dem zentralen Mn^{III} -Ion (d^4) und dem radikalischen TCNE ($s = 1/2$). Somit wird eine Sättigungsmagnetisierung erreicht, die einem Gesamtspin von $S = 3/2$ pro Mn-TCNE-Einheit entspricht.

Bei der Verbindung Mn-CN-TCNE wird der Erwartungswert der Sättigungsmagnetisierung $M_{\text{S(theor)}} = 3 \mu_{\text{B}}/\text{mol}$ überschritten ($M_{\text{S(exp)}} \sim 3.25 \mu_{\text{B}}/\text{mol}$). Für dieses Verhalten sind paramagnetische Verunreinigungen in der Probe verantwortlich.

Die paramagnetischen Verunreinigungen lassen sich aus der chemischen Struktur des Komplexes verstehen. Das Mn^{III} -Ion ist in der Verbindung nur von Stickstoffatomen koordiniert, nämlich in quadratisch-planarer Anordnung von den Stickstoffen des Porphyrinliganden und axial von den Cyanogruppen des TCNE-Radikals. In der Verbindung Mn-CN-TCNE stehen nun während der Synthese für die axialen Liganden nicht nur die Cyanogruppen des TCNE zur Verfügung, sondern auch zusätzlich die Cyanogruppen weiterer Mn-Porphyrin-Einheiten.

Damit beinhaltet dieses System einen Überschuss an Mn^{III} -Ionen im Vergleich zum TCNE-Radikal. Daraus erklärt sich die höhere experimentelle Sättigungsmagnetisierung.

4.5.3 Metamagnetisches Verhalten und Spin flop

Betrachtet man die Neukurve der Magnetisierung von Mn-F-TCNE (Abb. 4.5.8), kann man dort metamagnetisches Verhalten der Verbindung beobachten. Die Magnetisierung steigt hier, bevor sie in die Sättigungsmagnetisierung übergeht, mit zunehmender Feldstärke nicht linear an. Bei einer bestimmten kritischen Feldstärke H_c ändert sich die Steigung der Magnetisierungskurve $M(H)$ (siehe Kapitel 2.1.6.6).

Dieses auch als *spin flop* bezeichnete Verhalten [Bal99b] zeigt an, dass eine magnetische Anisotropie vorliegt. Bei der Steigungsänderung in der Neukurve wechselt die Achse der leichtesten Magnetisierung ihre Orientierung, beispielsweise von einer longitudinalen zu einer transversalen Ausrichtung. Wird die Neukurve der Magnetisierung temperaturabhängig untersucht, so ergibt sich eine Erhöhung des kritischen Feldes für den *spin*

flop mit sinkender Temperatur. In Abbildung 4.5.8 ist dies an der Verbindung Mn-F-TCNE gezeigt.

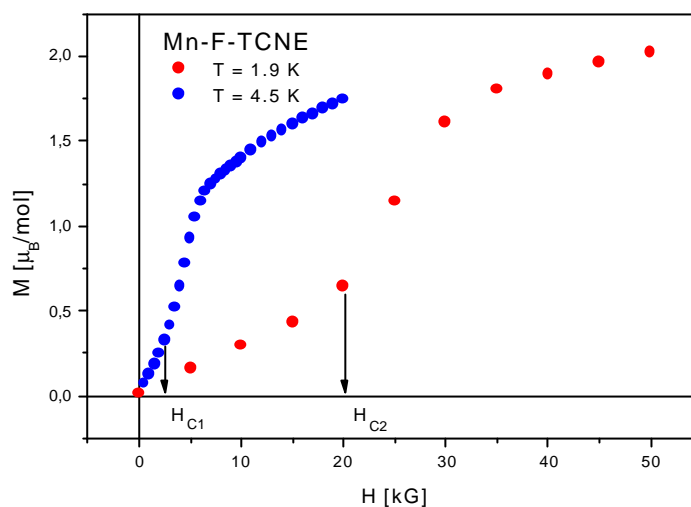


Abb. 4.5.8: Spin flop Verhalten von Mn-F-TCNE

Ähnliches Verhalten mit einem *spin flop* bis zu Temperaturen von 7.5 K wurde in der Verbindung Mn-OC₁₂-TCNE in der Literatur beschrieben [Bal97b] und auf den Wechsel des Vorzeichens der Anisotropie-Konstante zurückgeführt.

4.6 Magnetocirculardichroismus

Der Aufbau des Messplatzes (siehe Kapitel 3.13.) und die Messungen des Magnetocirculardichroismus an einigen ausgewählten Mn^{III} -Porphyrin-Verbindungen wurden im letzten Jahr der praktischen Arbeit dieser Dissertation Teil eines DFG-Verbundprojektes durchgeführt.

Bei den untersuchten Komplexen handelt es sich um die verbrückten Verbindungen $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ und Mn-TPP-TCNE sowie um das monomere $\text{Mn-OC}_4\text{-Cl}$. Die Spektren vom letzteren Komplex wurden aus Vergleichsgründen aufgenommen.

4.6.1 Messungen des Magnetocirculardichroismus

Die Messungen des Magnetocirculardichroismus wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Magnetfeldstärken durchgeführt (VTVH-MCD). Die entsprechenden Parameter sind bei den einzelnen Substanzen jeweils mit angegeben.

4.6.1.1 $\text{Mn-OC}_4\text{Cl}$

In Abbildung 4.6.1 sind die bei verschiedenen Feldstärken gemessenen Spektren von $\text{Mn-OC}_4\text{-Cl}$ dargestellt.

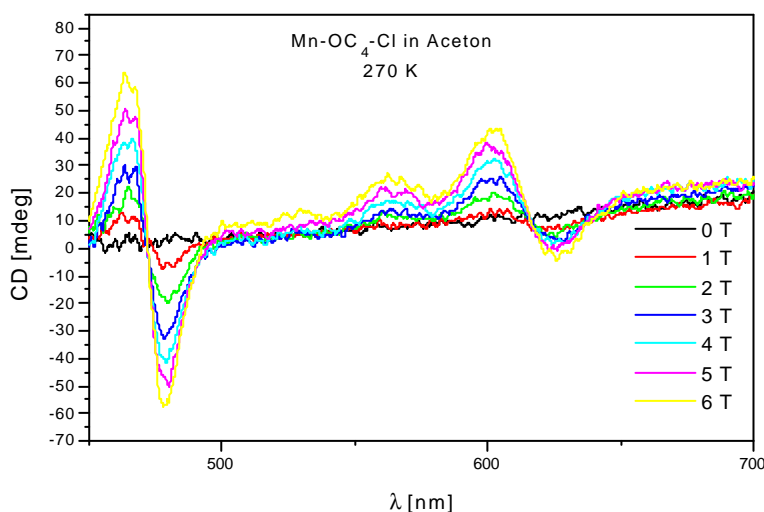


Abb. 4.6.1: MCD-Spektren von $\text{Mn-OC}_4\text{-Cl}$ bei 270 K

Die Messungen wurden an einer in Aceton gelösten Probe bei 270 K aufgezeichnet. Im Bereich um ~ 470 nm ist ein sehr starkes Signal mit steigendem Magnetfeld zu beobachten; in den Bereichen von ~ 630 nm und ~ 550 nm treten zwei weitere Signale mit geringerer Intensität auf.

4.6.1.2 Mn-OC₁₄-TCNE

Von der Verbindung Mn-OC₁₄-TCNE wurden mehrere Proben präpariert. Ein Probenhalter wurde mit einer ethanolischen Lösung befüllt, ein weiterer mit einer in Nujol verriebenen Probe. Die Präparation einer Lösung in Glycerin ist aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Substanz in diesem Lösungsmittel nicht möglich.

In der Abbildung 4.6.2 sind die MCD-Spektren von Mn-OC₁₄-TCNE in Ethanol bei 290 K und Magnetfeldstärken von 0 bis 6 T zusammengestellt.

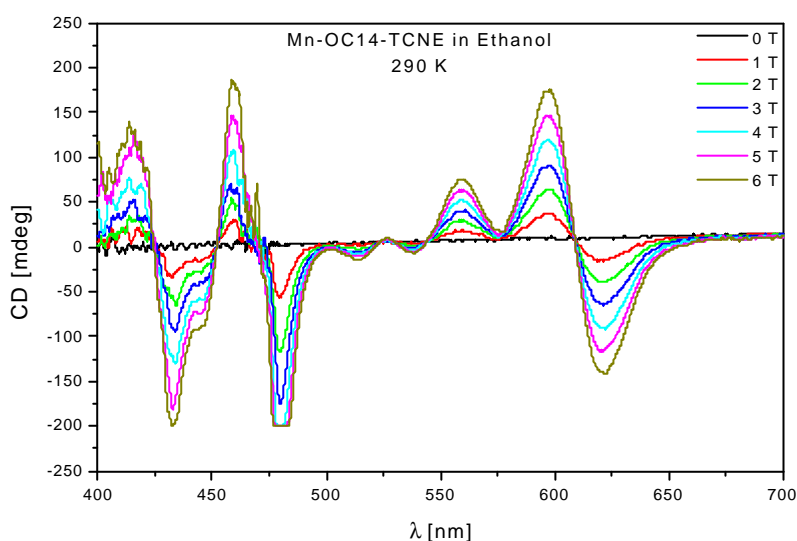


Abb. 4.6.2: MCD-Spektren einer ethanolischen Lösung von Mn-OC₁₄-TCNE bei 290 K

Die Abbildungen 4.6.3 und 4.6.4 zeigen dieselbe Probe bei tieferen Temperaturen. Dabei ist auffällig, dass das Signal mit fallender Temperatur an Intensität verliert und das Signal/Rauschen-Verhältnis schlechter wird. Bei der Messung in Abbildung 4.6.4 war ein Magnetfeld von 3 T angelegt. Der unerwartete Intensitätsverlust bei tiefen Temperaturen lässt sich durch das

Einfrieren der Probe erklären. Die ethanolische Lösung bildet dabei - vor allem bei sehr tiefen Temperaturen - ein Glas mit *Cracks* aus, das eine optische Messung unmöglich macht. Dies ist ein bekanntes experimentelles Problem.

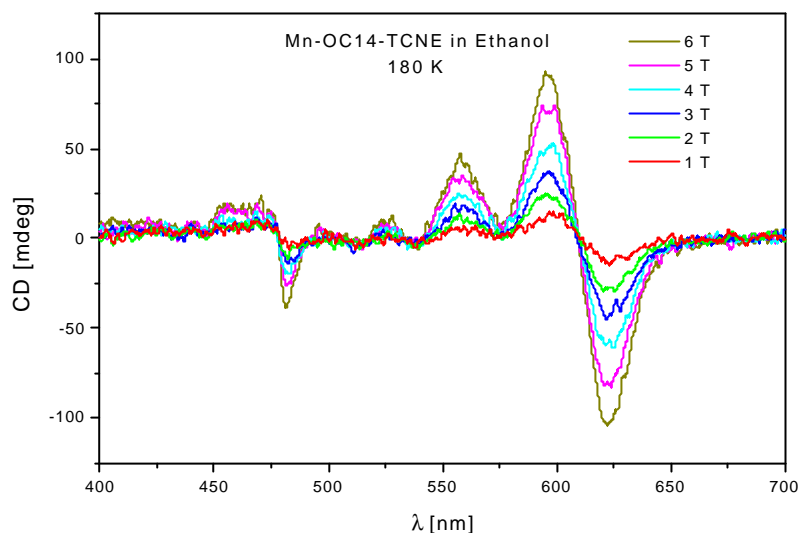


Abb. 4.6.3: MCD-Spektren einer ethanolischen Lösung von Mn-OC₁₄-TCNE bei 180 K

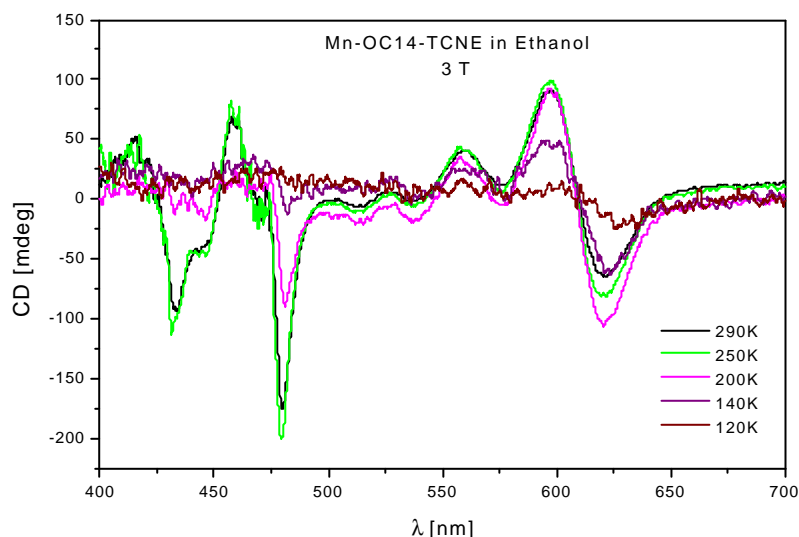


Abb. 4.6.4: MCD-Spektrum einer ethanolischen Lösung von Mn-OC₁₄-TCNE bei 3 T

Abbildung 4.6.5 zeigt die Zusammenstellung der MCD-Spektren bei 3.5 K. Deutlich ist dabei das magnetfeldabhängige Signal bei ~470 nm zu erkennen. Diese Spektren wurden an Nujol-Verreibungen der Verbindung aufgenommen. Hierdurch werden die Messungen bei tiefen Temperaturen,

da auch hier noch eine genügend hohe Transparenz der Probe vorliegt, ermöglicht.

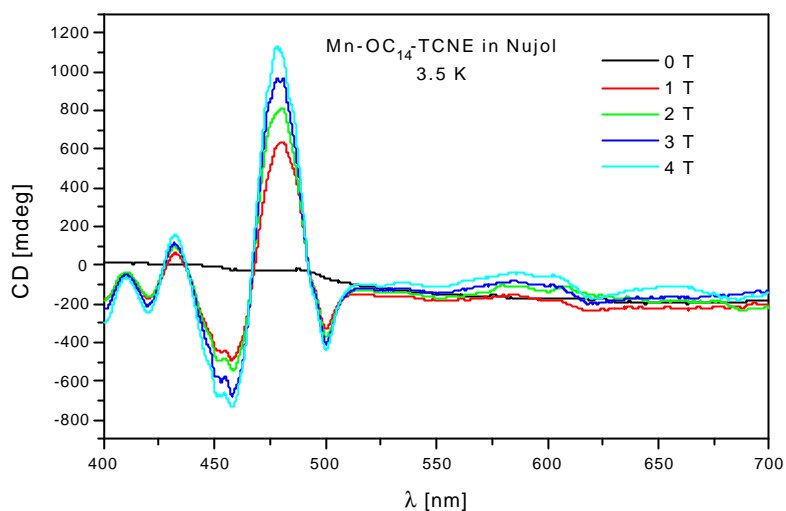


Abb. 4.6.5: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ bei 3.5 K

Die Abbildung 4.6.6 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des MCD-Signals bei einer Feldstärke von 2 T. Das Ansteigen der Intensität des Signals mit sinkender Temperatur ist dabei deutlich zu erkennen.

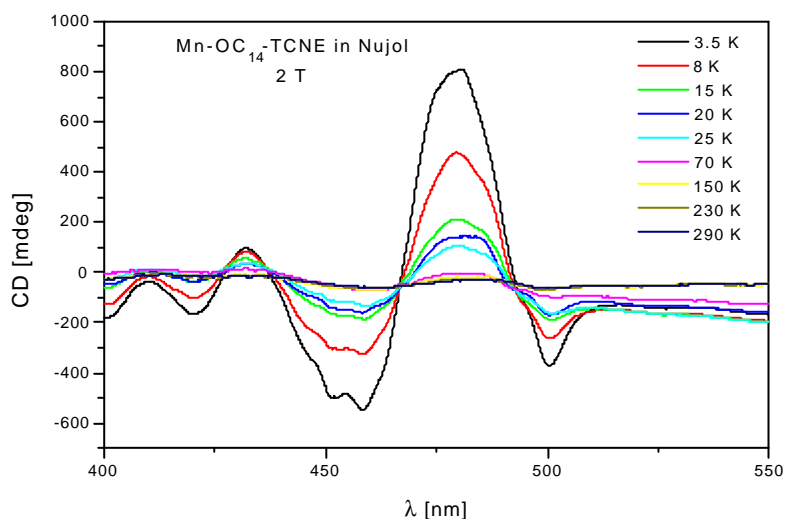


Abb. 4.6.6: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ bei 2 T

Das temperaturabhängige Verhalten des hier beobachteten MCD-Signals bei ~ 480 nm deutet auf eine durch das Magnetfeld erfolgte Aufspaltung des

Grundzustandes und damit thermisch unterschiedliche Besetzung hin. Somit erklärt sich dieses Signal aus einem C-Term.

4.6.1.3 Mn-TPP-TCNE

Die Substanz Mn-TPP-TCNE wurde nur als Nujol-Verreibung präpariert. Erste Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben bis jetzt keine geeigneten Gläser für die optische Spektroskopie.

In Abbildung 4.6.7 sind die MCD-Spektren bei 295 K von 0 bis 5 T zusammengestellt. Der qualitative Verlauf sieht ähnlich dem von Mn-OC₁₄-TCNE aus.

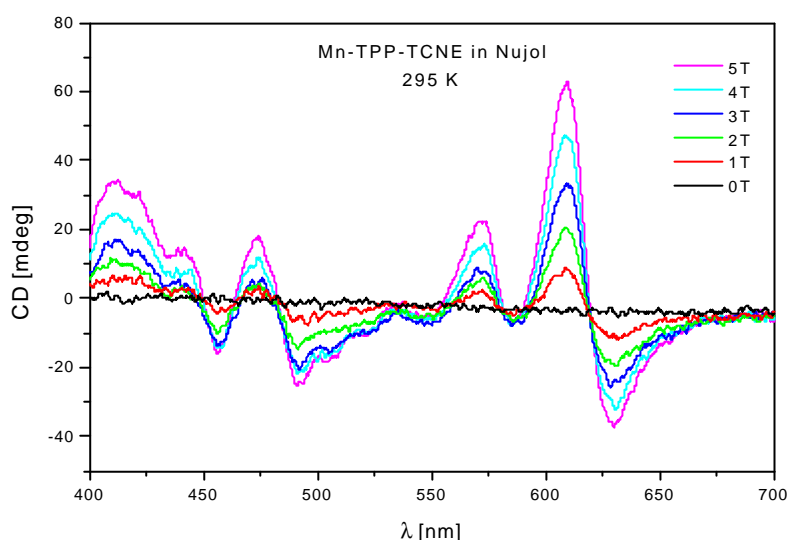


Abb. 4.6.7: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von Mn-TPP-TCNE bei 295 K

Auch diese Probe wurde temperaturabhängig zwischen 3.5 K und 295 K vermessen.

In der Abbildung 4.6.8 sind beispielhaft die MCD-Spektren bei 10 K und verschiedenen Feldstärken gezeigt.

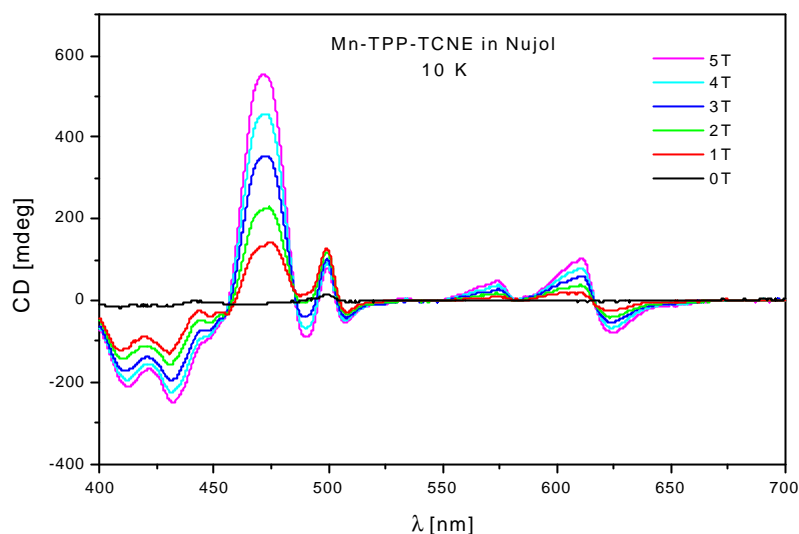


Abb. 4.6.8: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von Mn-TPP-TCNE bei 10 K

Die Feldstärke wurde bei diesen Messungen von 0 bis 5 T variiert. Deutlich zu erkennen ist das Anwachsen der Amplitude der MCD-Signale mit steigender Magnetfeldstärke. Abbildung 4.6.9 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der Signale bei höheren Wellenlängen.

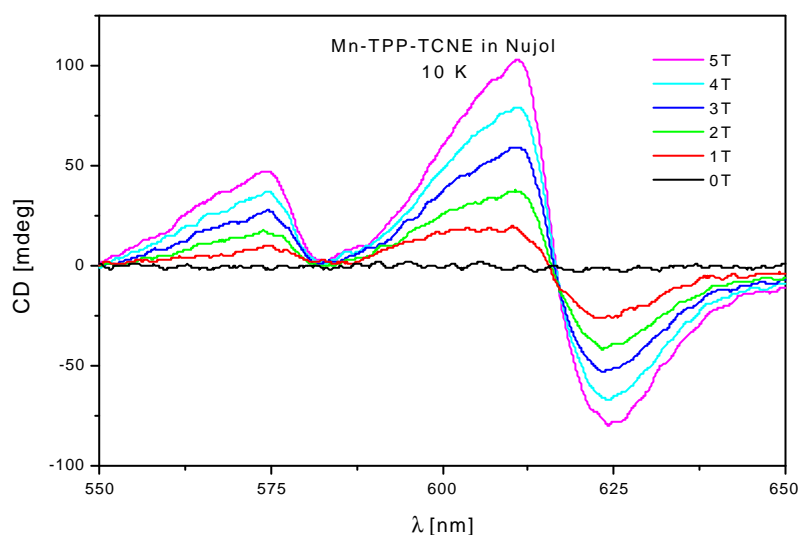


Abb. 4.6.9: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von Mn-TPP-TCNE bei 10 K

In Abbildung 4.6.10 ist der temperaturabhängige Verlauf des MCD-Signals für Mn-TPP-TCNE bei 3 T dargestellt.

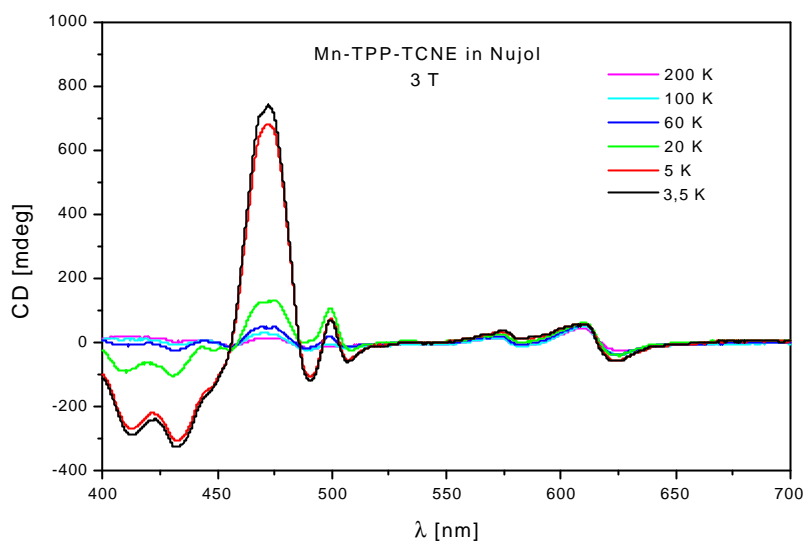


Abb. 4.6.10: MCD-Spektren einer Nujol-Verreibung von Mn-TPP-TCNE bei 3 T

Deutlich zu erkennen ist dabei auch hier die starke Abhängigkeit des Signals bei ~475 nm von der Temperatur.

4.6.2 Theoretische Interpretation – MCD-Sättigungskurven

Die linearen Ketten sind untereinander pseudohexagonal angeordnet, wie in Kapitel 4.7 noch gezeigt werden wird. Allerdings ist jedes Mn^{III} -Ion quadratisch-planar von einem Porphyrin-Liganden koordiniert. Diese lokale Symmetrie kann zu einer Achse der leichtesten Magnetisierung innerhalb der Porphyrin-Ebene senkrecht zur linearen Kette für jedes Mn-Ion führen.

In den folgenden Betrachtungen wird angenommen, dass sich der Magnetismus ($T_C < 25 \text{ K}$) nicht auf das MCD-Spektrum auswirkt, d.h. dass die Art und Weise der magnetischen Kopplungseffekte spektroskopisch keinen Einfluss hat.

Die MCD-Sättigungskurven von $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ zeigen dabei zwei verschiedenen Verhaltenstypen, die deutlich die starke magnetische Anisotropie der untersuchten Verbindung unterstreichen. Dies kann mit einem sehr starken Jahn-Teller-Effekt bei Mn^{III} -Ionen erklärt werden.

Aus dem linken Teil der Abbildung 4.6.11 ist zu ersehen, dass die MCD-Sättigungskurven mit steigender Temperatur niedrigere Intensitäten aufweisen, während sich die Kurven im rechten Teil der Abbildung fast temperaturunabhängig verhalten.

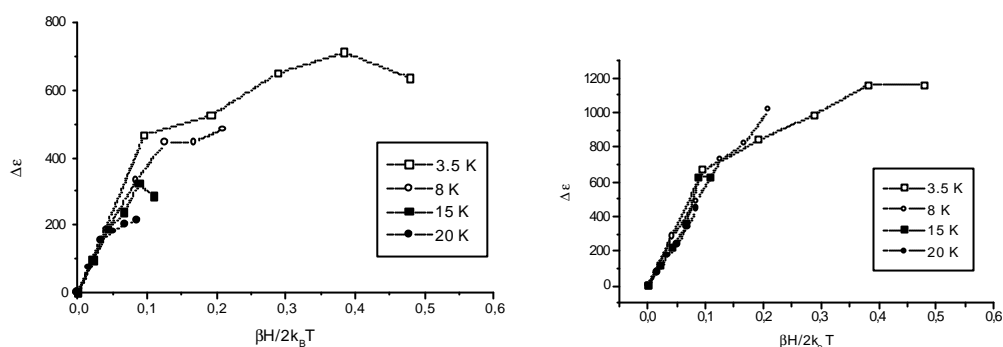


Abb. 4.6.11: MCD-Sättigungskurven bei 480 und 458 nm

Gemäß dem Modell von Thomson et al. [Tho99, Tho00] sollten sich die MCD-Sättigungskurven wie verschiedene Komponenten des Gesamtspins des untersuchten Ions verhalten. Dies soll an dem einfachen Modell der isolierten Mn-Ionen verdeutlicht werden. Da innerhalb der Ebene des Porphyrin-Rings eine Achse der leichtesten Spinorientierung vorliegen kann, ist die lokale Symmetrie D_{2h} . Das benutzte Koordinatensystem wird in Abbildung 4.6.12 gezeigt. Der Grundzustand des Systems ist 5A_g .

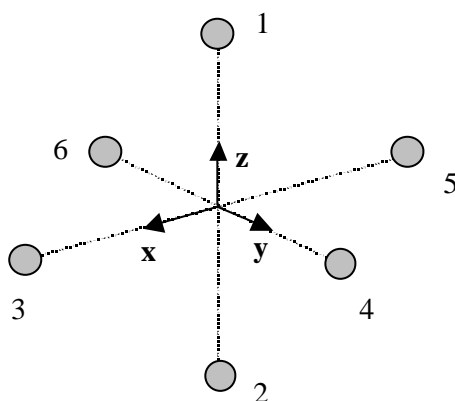


Abb. 4.6.12: Schematische Struktur einer monomeren Mn-Untereinheit

Aus den 18 p-Orbitalen der Ligandenumgebung können die folgenden Orbitale konstruiert werden:

$3a_g$, $2b_{1g}$, $2b_{2g}$, $2b_{3g}$, $3b_{1u}$, $3b_{2u}$, $3b_{3u}$.

Wegen der Parität des elektrischen Dipoloperators ist der *charge transfer* von Metall-d-Orbitalen in Ligandenorbitale nur bei ungeraden Kombinationen der Ligandenorbitale möglich. Diese sind in Abbildung 4.6.13 dargestellt:

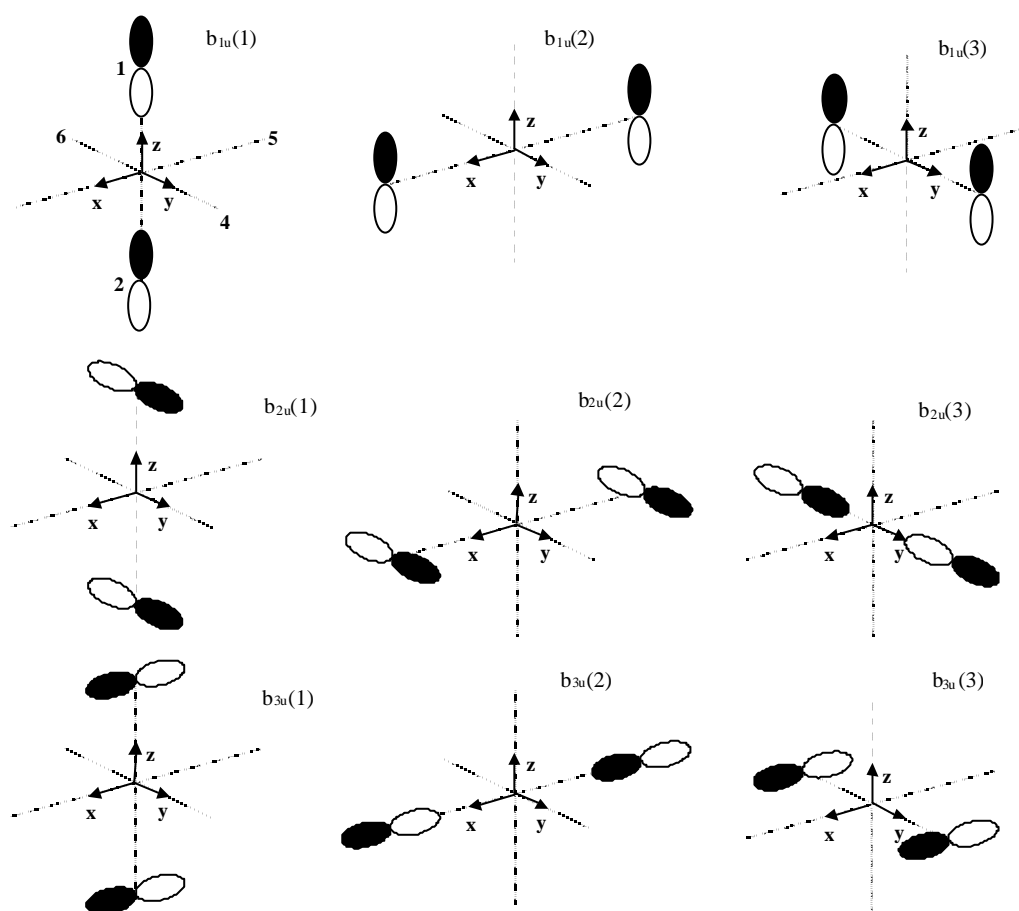


Abb. 4.6.13: Liganden-Orbital (nur die odd-Kombinationen sind gezeigt)

Da der Grundzustand 5A_g ist, können die angeregten *charge transfer* Zustände ${}^5B_{1u}$, ${}^5B_{2u}$ oder ${}^5B_{3u}$ sein. Von allen $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\pi \rightarrow \pi$ *charge transfer* Übergängen haben nur die folgenden drei angeregte Terme, zu dem ${}^5B_{1u}$ Zustand gehörend:

$${}^5B_{1u}(1) = \left| \overline{d_{z^2}} b_{1u}(2) \right|, {}^5B_{1u}(2) = \left| \overline{d_{xz}} b_{3u}(1) \right| \text{ and } {}^5B_{1u}(3) = \left| \overline{d_{yz}} b_{2u}(1) \right|.$$

Dazu kommen vier Übergänge mit angeregten Zuständen in ${}^5B_{2u}$:

$${}^5B_{2u}(1) = \left| \overline{d_{yz}} b_{1u}(3) \right|, {}^5B_{2u}(2) = \left| \overline{d_{x^2-y^2}} b_{2u}(3) \right|, {}^5B_{2u}(3) = \left| \overline{d_{z^2}} b_{2u}(3) \right|, {}^5B_{2u}(4) = \left| \overline{d_{xy}} b_{3u}(3) \right|,$$

sowie weitere vier mit angeregten Zuständen, die zu ${}^5B_{3u}$ gehören:

$${}^5B_{3u}(1) = \left| \overline{d_{z^2}} b_{3u}(2) \right|, {}^5B_{3u}(2) = \left| \overline{d_{x^2-y^2}} b_{3u}(2) \right|, {}^5B_{3u}(3) = \left| \overline{d_{xz}} b_{1u}(2) \right|, {}^5B_{3u}(4) = \left| \overline{d_{xy}} b_{2u}(2) \right|.$$

Da der Porphyrin-Ring nicht ausschließlich senkrecht zur Kettenrichtung stehen muss, gibt es einige zusätzliche Überlappungen der d-Orbitale des Mn-Ions mit den p-Orbitalen des Liganden. Damit existieren zwei weitere angeregte Zustände:

$${}^5B_{1u}(4) = \left| \overline{d_{yz}} b_{2u}(3) \right| \text{ and } {}^5B_{1u}(5) = \left| \overline{d_{xz}} b_{3u}(2) \right|.$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in allen Gleichungen die Konfiguration $\left| d_{xz} d_{yz} d_{xy} d_{z^2} \cdots \right|$ nicht aufgeführt.

Die von Null abweichenden Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators treten nur zwischen den folgenden angeregten Zustände auf: ${}^5B_{1u}(4) \times {}^5B_{2u}(2)$, ${}^5B_{1u}(4) \times {}^5B_{2u}(3)$, ${}^5B_{1u}(5) \times {}^5B_{3u}(1)$, ${}^5B_{1u}(5) \times {}^5B_{3u}(2)$. Damit sollte der *charge transfer* Teil des MCD-Spektrums aus sechs Linien bestehen. Die Auswertung der Matrixelemente zeigt, dass sich in Übereinstimmung mit

Thomson [Tho99, Tho00] drei dieser Linien wie die x-Komponente des Gesamtspins und die übrigen drei wie die y-Komponente verhalten.

Aus den zwei unterschiedlichen Verhaltensmustern der experimentellen Linien (Abb. 4.6.11) wird deutlich, dass sich die x- und die y-Komponenten des Gesamtspins unterscheiden. Um die erhaltenen Ergebnisse zu verstehen, wurden die Eigenschaften der verschiedenen Komponenten für isolierte Mn-Ionen bei unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldern simuliert. In Abhängigkeit vom Vorzeichen des ZFS-Parameters sehen diese wie in den Abbildungen 4.6.14 und 4.6.15 dargestellt aus:

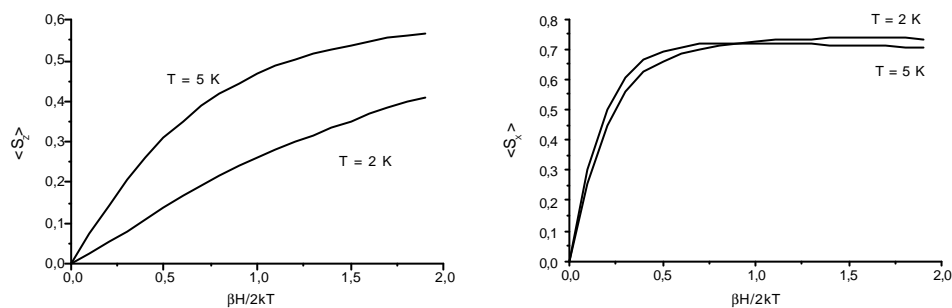


Abb. 4.6.14: Simuliertes Verhalten eines $S = 2$ Spin-Systems mit positivem ZFS-Parameter ($D = 3 \text{ cm}^{-1}$)

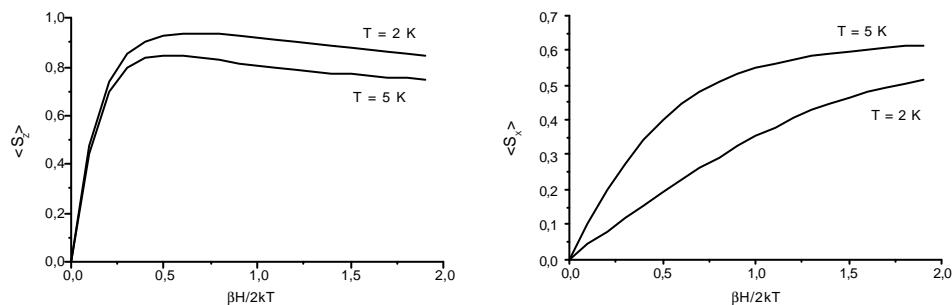


Abb. 4.6.15: Simuliertes Verhalten eines $S = 2$ Spin-Systems mit negativem ZFS-Parameter ($D = -3 \text{ cm}^{-1}$)

Anhand dieser simulierten Kurven kann man ersehen, dass sich für die Komponente des Spins entlang der Achse der leichtesten Magnetisierung mit steigender Temperatur ein Abfall der Sättigungskurve ergibt, während sich

für die Komponente entlang der harten Achse die Situation gerade umkehrt – mit zunehmender Temperatur steigt die Kurve an.

Die erhaltenen Resultate zeigen deutlich, dass die Symmetrie des Mn-Ions niedriger als D_{4h} ist, da das experimentelle Verhalten typisch für Spinkomponenten entlang der leichtesten Achse (linker Teil der Abb. 4.6.15) und der mittleren Achse (rechter Teil der Abb. 4.6.15) des Systems ist. Dies ist eine qualitative Bestätigung, dass die Achse der leichtesten Magnetisierung für die untersuchten Verbindungen innerhalb der Ebene des Porphyrin-Ringes liegt.

Eine quantitative Beschreibung muss die *intra-* und *interchain* Wechselwirkungen in den Komplexen berücksichtigen, die das Verhalten in dieser Verbindungsklasse komplizieren. Ein solcher Ansatz lässt sich jedoch nicht mehr einfach lösen und steht außerhalb der Themenstellung dieser Arbeit.

Damit ergeben sich als Informationen aus den aufgezeichneten Spektren, dass in den untersuchten Verbindungen eine Achse der leichtesten Magnetisierung innerhalb der Ebene des Porphyrin-Liganden existiert und dass sich die x- und die y-Achse innerhalb der Ebene auch magnetisch unterscheiden.

Das Auftreten eines Minimums im druckabhängigen Verlauf der kritischen Temperatur $T_C(p)$, wie es in Kapitel 4.4.3 beschrieben wurde, steht damit in Zusammenhang.

4.7 Strukturelle Untersuchungen

4.7.1 Differentiell Scanning Calorimetry

Die alkylierten und alkoxylierten metallfreien Tetraphenylporphyrine wurden mittels der *Differentiell Scanning Calorimetry* auf flüssigkristallines Verhalten hin untersucht. Dabei zeigt sich, dass die alkylierten Porphyrine einen Übergang in eine flüssigkristalline diskotische Phase durchlaufen. Die alkoxylierten Verbindungen hingegen zeigen nur einen Schmelzpeak. In Abbildung 4.7.1 sind die Phasenuntersuchungen an zwei Porphyrinen beispielhaft dargestellt.

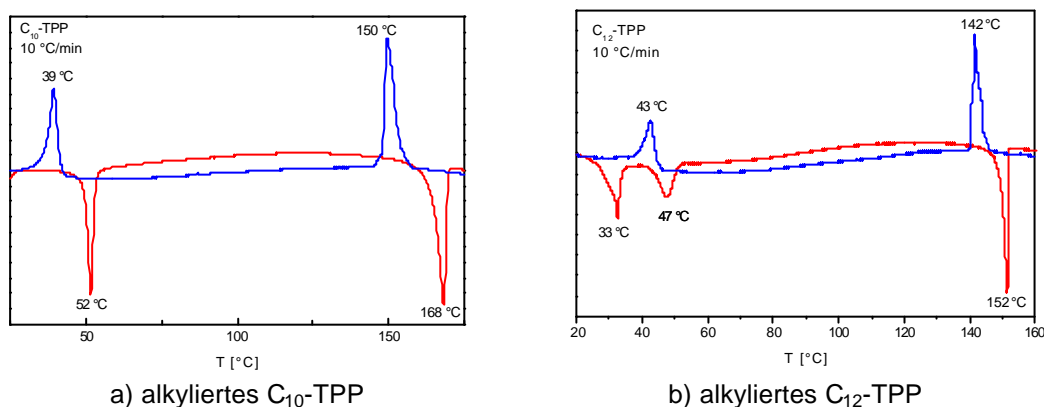


Abb. 4.7.1: DSC-Aufnahmen zweier Porphyrine

Im Gegensatz zu C_{10} -TPP treten bei dem längerkettigen Porphyrin C_{12} -TPP beim Heizvorgang zwei flüssigkristalline Phasen auf. Die Texturen sind Abbildung 4.7.2 gezeigt.



Abb. 4.7.2: Texturen der zwei diskotischen Phasen von C_{12} -TPP

Nach Shimizu et al. weisen die alkylsubstituierten Porphyrine diskotisch-lamellare Phasen [Shi91, Shi93] auf.

Die Phasenübergangstemperaturen der metallfreien alkylsubstituierten Porphyrine sind in Tabelle 4.7.1 zusammengefasst.

Verbindung	C ® D' _L	D' _L ® D _L	D _L ® I
C ₁₀ -TPP	52 °C	---	168 °C
C ₁₂ -TPP	33 °C	47 °C	152 °C

Tab. 4.7.1: Phasenübergangstemperaturen der metallfreien Porphyrine

Die Übergangstemperaturen aus der kristallinen in die isotrope Phase der alkoxy-substituierten metallfreien Porphyrinliganden sind in Tabelle 4.7.2 zusammengestellt.

Verbindung	C ® I
OC ₄ -TPP	297 °C
OC ₆ -TPP	271 °C
OC ₈ -TPP	213 °C
OC ₁₀ -TPP	142 °C
OC ₁₁ -TPP	137 °C
OC ₁₄ -TPP	123 °C

Tab. 4.7.2: Schmelztemperaturen der alkoxy-substituierten Porphyrinliganden

DSC-Untersuchungen an den metallierten und verbrückten Verbindungen verliefen ergebnislos. Die strukturellen Untersuchungen an diesen Substanzen erfolgten über röntgenographische Methoden und sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

4.7.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Von den hier dargestellten Mangan-Komplexen ließen sich keine Einkristalle züchten. Dies ist einerseits durch die hohe Flexibilität der alkyl- und alkoxy-Substituenten an den Tetraphenylporphyrinen bedingt und andererseits durch das immer eingeschlossene Lösungsmittel, eventuell auch das Vorliegen der eindimensionalen Kettenstruktur. Auch von den halogenierten und pseudohalogenierten Komplexen konnten keine Einkristalle gewonnen werden. Nach Miller [Mil00] ist die Kristallzucht auch bei diesen Verbindungstypen kompliziert und gelingt nicht immer oder nur mit sehr viel Arbeitsaufwand. Von den Mn-Komplexen liegen aus diesem Grunde nur die Röntgenmessungen an pulverförmigen Proben vor, bei denen die langkettig substituierten Komplexe Mn-OC₁₀-TCNE, Mn-OC₁₂-TCNE [Gri97], Mn-OC₁₄-TCNE und Mn-C₁₂-TCNE flüssigkristallines Verhalten zeigen. Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen lässt sich ersehen, dass die linearen Ketten zueinander in einem pseudohexagonalen Gitter angeordnet sind.

Der scharfe Reflex bei kleinem Winkel gibt dabei den Abstand der Ketten zueinander an. Im Weitwinkelbereich zeigt sich bei hexagonalen, geordneten diskotischen Phasen bei höheren Temperaturen ein scharfer Reflex, der dem Abstand Mn-TCNE innerhalb der Kette zugeordnet werden kann [Gri97]. Ist an dieser Stelle nur ein breiter Reflex zu sehen, so weist dies auf das Auftreten einer hexagonalen, ungeordneten diskotischen Phase hin.

In Abbildung 4..3 sind die Röntgendiffraktogramme von Mn-OC₁₀-TCNE und Mn-C₁₂-TCNE dargestellt. Dabei wird der Unterschied zwischen einer geordneten und einer ungeordneten hexagonalen diskotischen Phase deutlich. Der scharfe Reflex im Weitwinkelbereich, der bei Mn-OC₁₀-TCNE bei 5.1 Å auftritt, ist bei Mn-C₁₂-TCNE durch einen diffusen Reflex ersetzt.

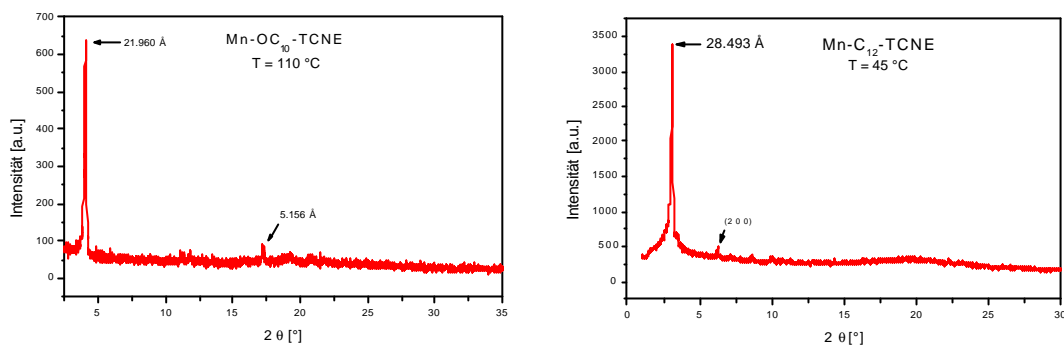


Abb. 4.7.3: Röntgendiffraktogramme von $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ und $\text{Mn-C}_{12}\text{-TCNE}$

Die interkolumnaren Abstände, die aus dem scharfen Kleinwinkelreflex der Beugungsdiagramme bei Raumtemperatur bestimmt wurden, sind in der Tabelle 4.7.1 aufgelistet.

Verbindung	Abstand [\AA]
$\text{Mn-OC}_4\text{-TCNE}$	12.2
$\text{Mn-OC}_8\text{-TCNE}$	20.6
$\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$	24.2
$\text{Mn-OC}_{12}\text{-TCNE}$ [Gri97]	30.8
$\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$	31.2
$\text{Mn-C}_{12}\text{-TCNE}$	27.1
Mn-F-TCNE	13.7

Tab. 4.7.1: Interkolumnare Abstände aus Röntgenpulverdiffraktogrammen

4.7.3 Einkristallstrukturuntersuchungen

Die Vanadyl-Verbindung VO-TPP konnte kristallisiert werden. Die erhaltenen Kristalle ermöglichten die Strukturbestimmung. Die ermittelte Kristallstruktur ist in Abbildung 4.7.4 dargestellt und kann der tetragonalen Raumgruppe $I 4/m$ zugeordnet werden. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet.

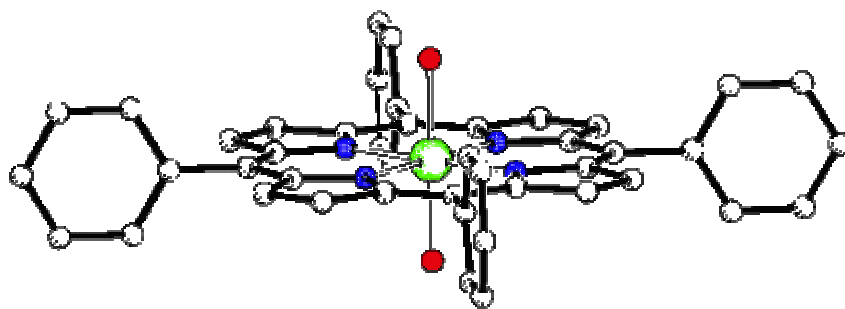


Abb. 4.7.4: Kristallstruktur von VO-TPP

Das Vanadium-Ion liegt in der Ebene des Porphyrin-Ringes, der Sauerstoff ist fehlgeordnet und kann sowohl ober- als auch unterhalb der Ringebene liegen. Der Abstand $V - O$ ist mit $\sim 2,22 \text{ \AA}$ ungewöhnlich groß für eine Vanadylgruppe, für statistische Verteilungen der Sauerstoffatome allerdings nicht ungewöhnlich. Die koordinierenden Stickstoffatome sind $2,02 \text{ \AA}$ vom Zentralion entfernt.

Zwei übereinanderliegende Vanadium-Porphyrin-Einheiten sind $9,75 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle betragen $a = b = 13,37 \text{ \AA}$ und $c = 9,75 \text{ \AA}$; pro Elementarzelle sind zwei Moleküle enthalten. Die Phenylringe sind aus der Ebene des Porphyrinringes herausgedreht, der Winkel zwischen den Ebenen beträgt $89,2^\circ$ bzw. $90,8^\circ$.

Eine Verbrückung der Vanadium-Ionen über den axialen Sauerstoff erfolgt in dieser Verbindung nicht. Dies ist sowohl durch den großen Abstand zweier VO-TPP-Einheiten in Kettenrichtung als auch durch die Fehlordnung der Sauerstoffatome teilweise ober- und unterhalb der Porphyrinebene nicht möglich. Damit lässt sich das paramagnetische Verhalten der Verbindung

aus ihrer Struktur erklären. Zwischen den einzelnen Molekülen ergibt sich keine lineare Verbrückung. Somit können auch keine weitreichenden Wechselwirkungen vorliegen.

Abbildung 4.7.5 zeigt eine Aufsicht auf die Elementarzelle entlang $[0\ 0\ 1]$.

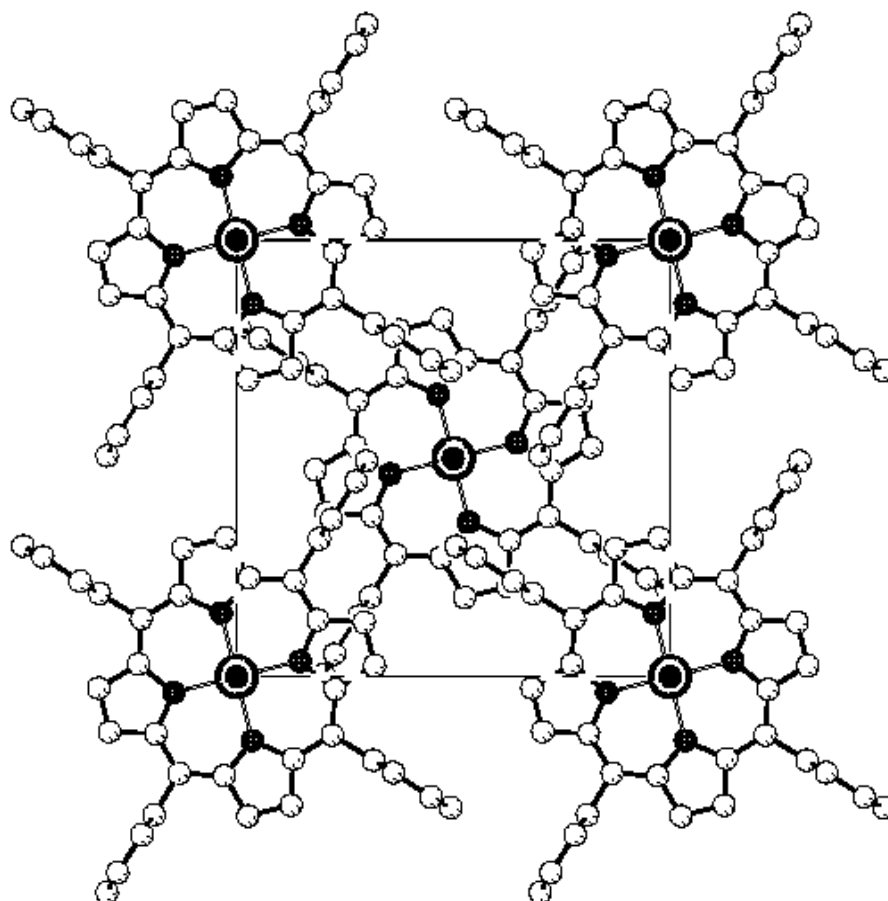


Abb. 4.7.5: Projektion der Elementarzelle von VO-TPP entlang $[0\ 0\ 1]$

Die nicht vorhandene Verbrückung der Vanadium-Porphyrin-Einheiten durch den axialen Sauerstoff wird besonders gut ersichtlich, wenn man zwei gestapelte Moleküle betrachtet.

In der Abbildung 4.7.6 ist dies in einer PLUTON-Darstellung verdeutlicht.

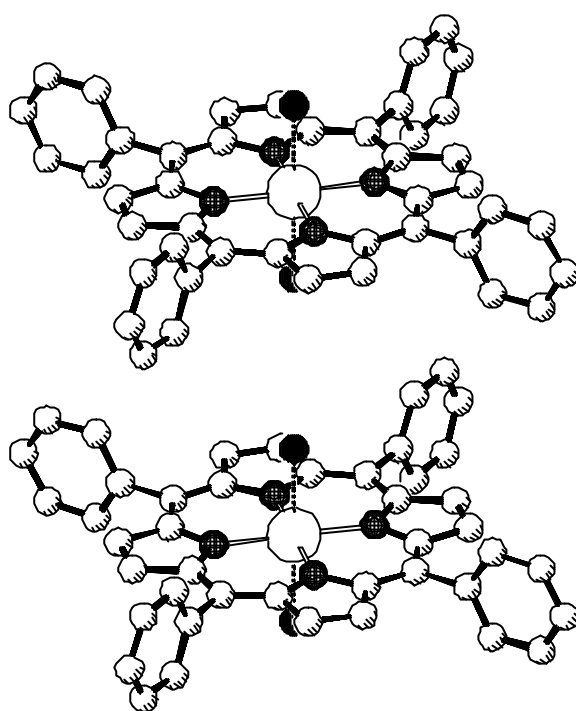


Abb. 4.7.6: Gestapelte VO-TPP-Einheiten in der Kristallstruktur

4.8 Kalorimetrische Messungen der Wärmekapazität

Bei einem Übergang einer paramagnetischen in eine ferromagnetische Phase handelt es sich um einen Phasenübergang pseudo-erster Ordnung. Die Übergänge lassen sich durch Messungen der Wärmekapazität bestimmen [Sor96], kenntlich an einem Lambda-Signal in der temperaturabhängigen Wärmekapazität.

Allerdings ist bei Messungen der Wärmekapazität der hier betrachteten Systeme einiges zu beachten. Zum einen ist der Beitrag der Phononen, also der Gitterschwingungen, im Temperaturbereich um ~ 20 K, in dem die Übergangstemperaturen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen liegen, schon sehr groß. Zum anderen ist der zu erwartende magnetische Beitrag bei dipolaren Wechselwirkungen, wie sie in diesen Substanzen auftreten, sehr klein. Es ist demnach möglich, dass der magnetische Beitrag zur Wärmekapazität vom strukturellen Beitrag deutlich überlagert wird und deshalb nicht zu detektieren ist.

Die Wärmekapazitätsmessungen an zwei Verbindungen wurden in der Gruppe von Prof. Dr. M. Sorai, Japan, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 4.8.1 dargestellt. Im linken Teil ist die Wärmekapazität von Mn-F-TCNE gegen die Temperatur aufgetragen, im rechten Teil die von Mn-OC₁₄-TCNE.

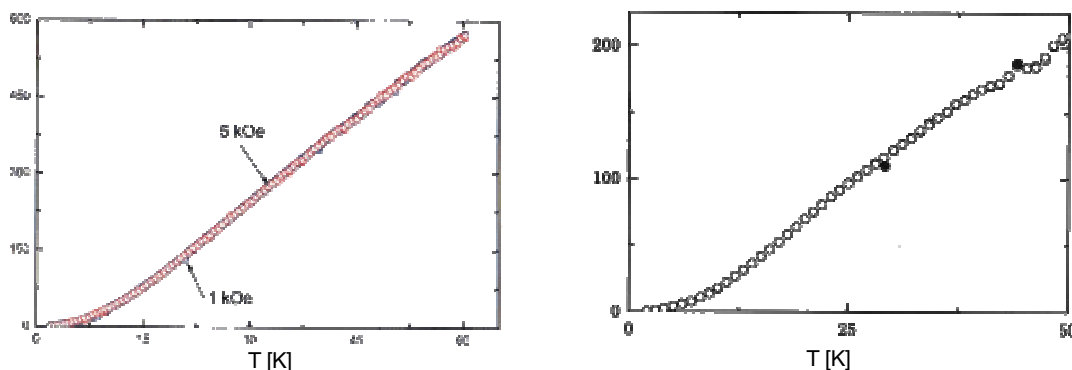


Abb. 4.8.1: Kalorimetrische Untersuchungen

Bei den Untersuchungen an Mn-F-TCNE wurde zusätzlich noch ein magnetisches Feld von 1000 G bzw. 5000 G angelegt. Damit lässt sich vor allem in Spingläsern der magnetische Phasenübergang deutlicher herausarbeiten.

In den Auftragungen konnten bei beiden untersuchten Verbindungen keine Unregelmäßigkeiten im Verlauf von $C_p(T)$ festgestellt werden. Der magnetische Phasenübergang lässt sich in diesem Fall also nicht mithilfe der Wärmekapazität nachweisen. Sein Beitrag wird - wie bereits weiter oben erläutert - in diesem Temperaturbereich durch den Anteil der Phononen zur Wärmekapazität überlagert. Das Ausbilden der dreidimensional magnetisch geordneten Phase, hervorgerufen durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den eindimensionalen Ketten mit sehr schwachen Kopplungseffekten ($J_{\text{dipol}} \ll J_{\text{intra}}$), schlägt sich nicht in einem meßbaren Effekt der Wärmekapazität nieder.

4.9 Magnetische Untersuchungen an Ferrofluidmischungen

Die magnetischen Untersuchungen an Dotierungen von Ferrofluiden mit den in dieser Arbeit synthetisierten Mangan-Porphyrin-Komplexen sollten der Frage nachgehen, inwieweit die magnetischen Eigenschaften der Mn-Porphyrin-Komplexe in solchen Dispersionen noch nachweisbar sind. Aus diesem Grunde wurden sowohl Messungen der Magnetisierung als auch der dynamischen magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. In Abbildung 4.9.1 ist die Magnetisierung des reinen Ferrofluids bei 5.2 K gezeigt. Hieran ist das paramagnetische Verhalten zu erkennen.

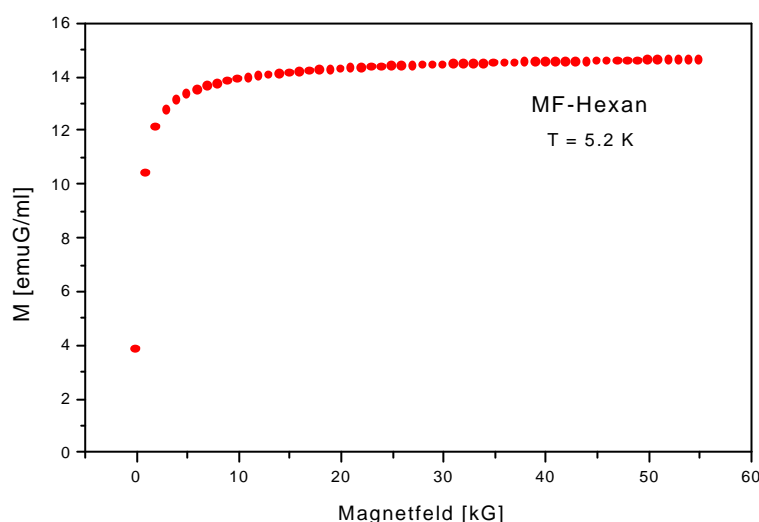


Abb. 4.9.1: Magnetisierung von MF-Hexan bei 5.2 K

In der folgenden Abbildung 4.9.2 ist der Verlauf der dynamischen magnetischen Suszeptibilität des reinen Ferrofluids und der Mischungen MF-OC14-1, MF-OC14-2 und MF-CH3-1 (siehe Kap. 3.3.9) dargestellt.

Der Einfluß der Dotierung auf die dynamische magnetische Suszeptibilität besteht danach in einer Variation der Steigung von χ'_{ac} und einer Verschiebung auf der Achse der Suszeptibilität. Je größer der Anteil an zusätzlichem paramagnetischen Material ist, desto größer ist erwartungsgemäß auch die dynamische Suszeptibilität. Der Anteil an Mn^{III} -Ionen und TCNE-Radikalen ist in MF-CH3-1 größer als in MF-OC14-1. MF-OC14-2 ist eine 10-fache Verdünnung der Mischung MF-OC14-1, damit

ist auch der Anteil an zusätzlichen paramagnetischen Zentren um das 10-fache erniedrigt.

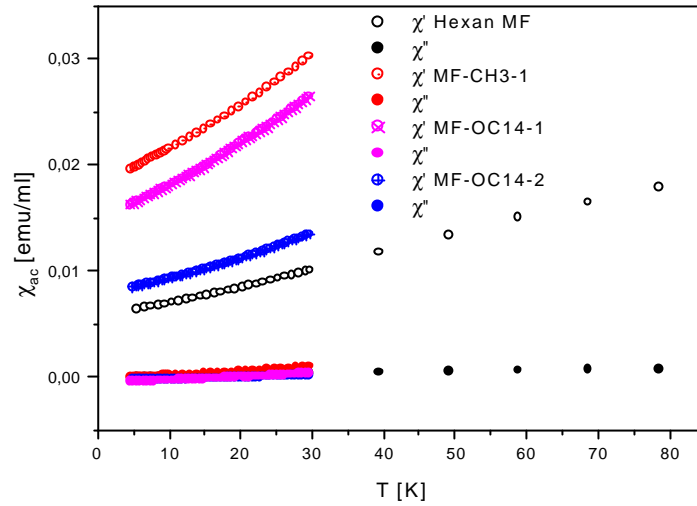


Abb. 4.9.2: Vergleich der dynamischen magnetischen Suszeptibilitäten

Der Anstieg der dynamischen magnetischen Suszeptibilität zu höheren Temperaturen kann aus den Glaseigenschaften der Mischungen bei diesen tiefen Temperaturen verstanden werden. Das eingesetzte Ferrofluid basiert auf Hexan als Dispergiermittel. Es wurde ohne angelegtes Magnetfeld abgekühlt.

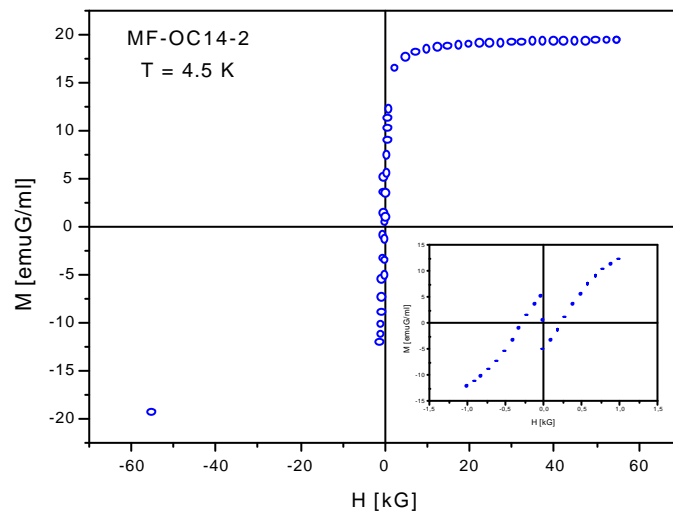


Abb. 4.9.3: Hysterese von MF-OC14-2 bei 4.5 K

In Abbildung 4.9.3 ist eine Hystereseschleife bei 4.5 K für MF-OC14-2 dargestellt. Trotz der hohen Verdünnung zeigen sich nach wie vor die kooperativen magnetischen Eigenschaften des Dotierstoffes Mn-OC₁₄-TCNE, wenn auch drastisch reduziert.

Die Remanenz beträgt bei dieser Mischung und Temperatur ~ 5.1 emuG/ml, die Koerzitivfeldstärke ist mit einem Betrag von ~ 260 G gegenüber dem reinen Mangan-Komplex Mn-OC₁₄-TCNE (2960 G) auf rund 10 % des Ausgangswertes reduziert.

4.10 Diskussion der dreidimensional geordneten magnetischen Phase

Zu Beginn dieser Arbeit war nicht bekannt, auf welcher Wechselwirkung die dreidimensional geordnete magnetische Phase im Falle der Mangan-Porphyrin-Komplexe beruht. Mit den Modellen von Drillon [Dri83] und Seiden [Sei83] lässt sich die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der eindimensionalen linearen Ketten berechnen [Gri97, Mil92]. Auch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Magnetisierungsmessungen bei hohen Feldern bestätigen das Vorliegen einer ferrimagnetischen Kettenstruktur.

Aufgrund der großen Abstände von 20 – 30 Å zwischen den Ketten kann der Superaustausch als Grundlage der dreidimensionalen magnetischen Phase vernachlässigt werden. Dipolare Wechselwirkungen zusammen mit einer magnetischen Anisotropie wurden bereits von Wynn et al. [Wyn97b] und Rittenberg et al. [Rit00] als mögliche Erklärung des kooperativen magnetischen Verhaltens vorgeschlagen, allerdings nicht näher quantifiziert.

Von Panissod und Drillon [Dri98] wurde für den Fall der dipolaren Wechselwirkung in zweidimensionalen Netzstrukturen gezeigt, dass bereits schwache Wechselwirkungen für den Aufbau eines dreidimensional magnetisch geordneten Systems ausreichen, wenn die Kopplung innerhalb der Ebenen groß ist. Dabei sind die kritischen Temperaturen von dem Abstand der Ebenen untereinander nicht sehr stark abhängig. Sinngemäß können diese Überlegungen im Modell von Ostrovsky et al. [Ost01] auch auf das magnetische Verhalten der hier untersuchten eindimensionalen Ketten übertragen werden. Ist die Kopplung innerhalb der linearen Kettenstruktur hinreichend groß, so reicht bereits eine verhältnismäßig geringe dipolare Wechselwirkung in Verbindung mit der magnetischen Anisotropie des Mn^{III} -Ions aus, um ferromagnetische Eigenschaften in dem Material hervorzurufen. Das Modell von Ostrovsky et al. ist aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit experimentell gefundenen Ergebnisse entwickelt worden. Es geht von der in Kapitel 4.7.2 beschriebenen hexagonalen Anordnung der Ketten untereinander aus, wie sie in Abbildung 4.10.1 skizziert ist.

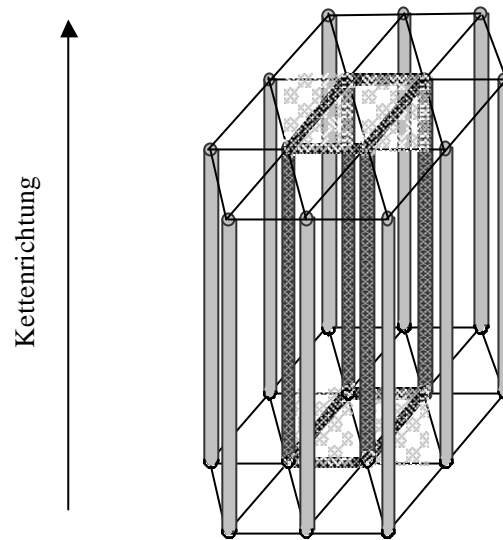


Abb. 4.10.1: Anordnung der linearen Ketten zueinander

Den Berechnungen [Ost01] der kritischen Temperaturen und der Korrelationslänge ξ liegen die in Kapitel 4.5 ermittelten Kopplungskonstanten innerhalb der Kette zugrunde.

Das Modell geht davon aus, dass die dreidimensionale magnetische Phase durch dipolare Wechselwirkungen bedingt ist. Allerdings werden aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung innerhalb der Ketten nicht die einzelnen Spins betrachtet, sondern die sogenannten Superspins, die sich aus der Korrelationslänge ξ ergeben. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Korrelationslänge zu, bis sie am absoluten Nullpunkt theoretisch unendlich wäre.

Wie in [Ost01] gezeigt ergibt sich aus den Betrachtungen isotroper Spins eine Linienstruktur mit antiferromagnetischer Ausrichtung benachbarter Linien, wie es in Abbildung 4.10.2 dargestellt ist.

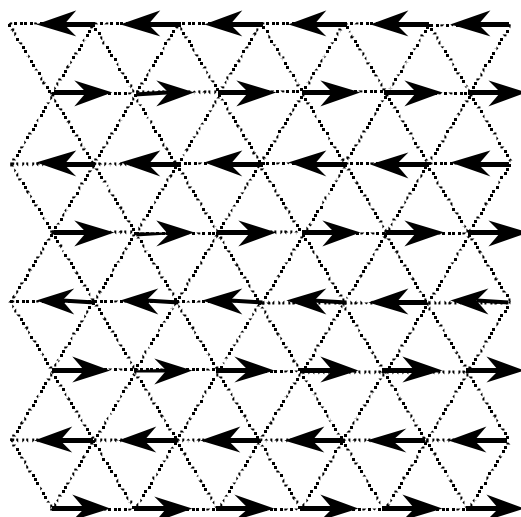


Abb. 4.10.2: Antiferromagnetische Spinausrichtung (Blick senkrecht zur Kettenachse)

Diese einfache Betrachtung liefert jedoch keine befriedigenden Ergebnisse bei der Berechnung der kritischen Temperaturen (2 – 3 K). Um die hohen Übergangstemperaturen dieser Verbindungen im Bereich um ~ 20 K erklären zu können, muss die magnetische Anisotropie der Mn^{III} -Porphyrin-Komplexe mitberücksichtigt werden. Den experimentellen Nachweis für das Vorliegen der Achsen der leichtesten Spinorientierung haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten VTVH-MCD-Messungen geliefert.

Das Auftreten einer anisotropen Spinverteilung wird verständlich, wenn man einen starken Jahn-Teller-Effekt für die Mn^{III} -Ionen berücksichtigt. Das Zentralion ist von dem Porphyrinliganden quadratisch-planar koordiniert, während die Struktur der Komplexe – wie durch Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt – hexagonal ist. Diese unterschiedliche lokale Symmetrie führt zu einer bevorzugten Orientierung der Spins. Die „Achse der leichtesten Orientierung“ liegt dabei senkrecht zur Kettenachse.

Bei Berücksichtigung dieser Anisotropie ergaben sich in [Ost01] als kritische Temperaturen 15.4 K für $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ und 17.7 K für $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$. Dabei sind im Falle von $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ ~ 10^4 Spinpaare zu einem Superspin korreliert, entsprechend einer Korrelationslänge ξ von ~ 10 μm . Bei $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ ist die Korrelationslänge größer (~ 30 μm), damit ergibt

sich hier in der Berechnung trotz des etwas größeren Abstandes zwischen den Ketten eine höhere kritische Temperatur.

Wurde die in die Berechnung einbezogene Anzahl der Ketten in der magnetischen Elementarzelle vergrößert, so ergab sich als Grundzustand ein Multidomänen-Ferromagnet. Danach ordnen sich mehrere Linien in Streifen an, diese sind zueinander wiederum antiferromagnetisch ausgerichtet. Innerhalb dieser Streifen sind alle Spins parallel zueinander ausgerichtet. Aus der parallelen Ausrichtung aller Spins innerhalb eines solchen Streifens resultiert ein großes magnetisches Moment. Die Abbildung 4.10.3 skizziert dieses Streifenmodell.

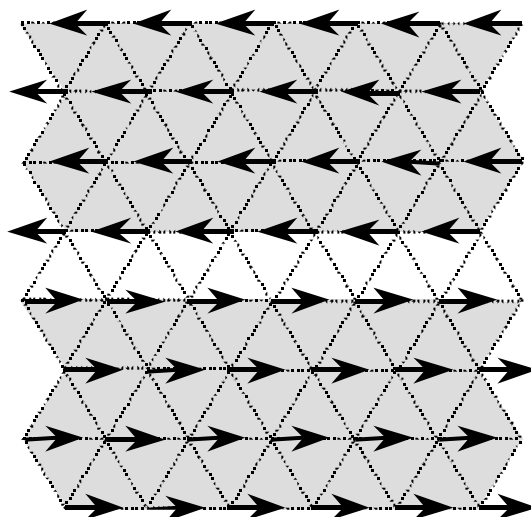


Abb. 4.10.3: Streifenstruktur eines Multidomänen-Ferromagnets

Bei einer Anzahl von ~ 30 Linien pro Streifen (Domäne) tritt ein Minimum der dipolaren Energie auf. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten kritischen Temperaturen liegen im Vergleich zu den nach dem antiferromagnetischen Modell ermittelten Temperaturen etwas höher.

Für $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ errechnete sich eine kritische Temperatur von 15.7 K, für $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ ergaben sich 18.1 K. In der Tabelle 4.10.1 sind die nach den unterschiedlichen Ansätzen ermittelten Ordnungstemperaturen mit den experimentell bestimmten kritischen Temperaturen zusammengestellt.

Verbindung	$T_{C, \text{exp}}$ [K]	$T_{C, \text{AF}}$ [K] ^[Ost01]	$T_{C, \text{stripe}}$ [K] ^[Ost01]
Mn-OC ₁₀ -TCNE	21.7	15.4	15.7
Mn-OC ₁₄ -TCNE	20.5	17.7	18.1

Tab. 4.10.1: Gefundene und berechnete Ordnungstemperaturen

Mit dem Modell der korrelierten Superspins in Verbindung mit einer *single ion anisotropy* und einer dipolaren Wechselwirkung lassen sich die experimentell bestimmten Temperaturen dieser Verbindungsklasse nachvollziehen. Danach können mit dem Modell von Ostrovsky et al. [Ost01] die experimentellen Befunde dieser Arbeit hinreichend erklärt werden.

Die treibende Kraft für die kritische Temperatur ist demnach nicht die dipolare Wechselwirkung, sondern die Austauschwechselwirkung innerhalb der linearen Kettenstruktur. Diese bestimmt die Korrelationslänge ξ und damit die Größe der Superspins.

5. Zusammenfassung

Das Thema dieser Arbeit war die Synthese und die magnetochemische Charakterisierung von Porphyrinatometall-Komplexen. Das Hauptaugenmerk lag auf den Mn^{III} -Verbindungen mit aliphatischen Substituenten am Porphyringerüst. Der Einfluss verschiedener Metallzentren und unterschiedlich substituierter Porphyrinliganden auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere auf das Ausbilden einer kooperativen magnetischen Phase, sollte studiert werden. Die experimentellen Befunde sollten zur Überprüfung von vorhandenen oder durch Kooperationspartner entwickelten theoretischen Konzepten herangezogen werden.

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden, ausgehend von der Stammverbindung Mn-TPP-TCNE und dem ersten Vertreter Mn-OC₁₂-TCNE, der auch flüssigkristalline Eigenschaften aufweist, weitere Verbindungen dieses Typus dargestellt und mit verschiedenen experimentellen Methoden charakterisiert. Neben Mangan als zentralem Metall-Ion wurden auch Eisen und Vanadium genutzt. Im Fall des Vanadium-Porphyrin-Komplexes wurde versucht, die Verbrückung zwischen den Vanadium-Ionen über die Oxo-Brücke der Vanadyleinheit zu realisieren. Wenn die dargestellten Verbindungen Abweichungen vom paramagnetischen Verhalten ungekoppelter Metallkomplexe zeigten, wurden diese Wechselwirkungen experimentell erschlossen und berechnet.

Der Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften verschiedener Substituenten an der Peripherie der Phenylringe des Tetraphenylporphyrins mit Mangan als Zentralatom der Komplexe und Tetracyanoethylen als Verbrückungsbaustein konnte studiert werden. Dabei wurden neben Alkyl- und Alkoxygruppen auch Halogene und Pseudohalogene als Substituenten verwendet. Anhand der Messungen der dynamischen magnetischen Suszeptibilität wurde in den langkettig alkoxy-substituierten Verbindungen der Übergang in eine dreidimensional geordnete magnetische Phase bei ~ 20 K nachgewiesen. Bei noch tieferen Temperaturen erreichen diese

Verbindungen eine *reentrant spin glas* Phase, während die halogenierten Komplexe im gleichen Temperaturbereich nur einen Übergang aus der paramagnetischen Phase in einen *spin glas* Zustand durchlaufen.

Anhand der Röntgen-Pulver-Diffraktogramme und der Infrarot-Spektren der alkylierten Verbindungen konnte nachgewiesen werden, dass bei Mn-C₁₂-TCNE und Mn-C₁₀-TCNE keine lineare Kettenstruktur vorliegt. Gleiche Überlegungen gelten für die fluorierten Verbindungen Mn-F₅-TCNE und Mn-*meta*-F-TCNE. Auch bei diesen Komplexen bildet sich nach den IR-Spektren keine lineare Kettenstruktur zwischen den Mangan-Porphyrin-Einheiten und den TCNE-Radikalen aus. Dies dürfte zum einen an den sterisch sehr anspruchsvollen Fluorsubstituenten des Porphyrinliganden liegen, zum anderen an deren Elektronegativität, die eine Annäherung zweier solcher Einheiten zueinander verhindern kann. Leider gelang es nicht, eine Einkristallstrukturanalyse an diesen Verbindungen durchzuführen.

Bei der synthetisierten Vanadyl-Verbindung hingegen gelang es, anhand von einem Einkristall die Struktur zu lösen und aus dem Verständnis der Struktur heraus die magnetischen Eigenschaften zu erklären. Da sich in diesem Fall keine Kettenstruktur mit einer Verbrückung über den axialen Sauerstoff der Vanadylgruppe aufbaut, können die paramagnetischen Eigenschaften dieser Verbindung aus deren monomerer Struktur heraus verstanden werden.

Die dargestellten Eisenkomplexe zeigen das typische Verhalten von mit Eisenoxiden oder Eisenionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen verunreinigten Proben. Trotz mehrfacher Syntheseveruche scheint der hier eingeschlagene Syntheseweg nicht zum Erfolg zu führen.

Das auf der Basis der in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen entwickelte Modell für die dreidimensional geordnete magnetische Phase linearer Kettenverbindungen wurde auf die alkoxy-substituierten Komplexe erfolgreich angewandt [Ost01]. In Analogie zu

den über dipolare Wechselwirkungen gekoppelten Ebenenstrukturen [Dri98] reicht danach auch bei linearen Kettenverbindungen eine geringe dipolare Wechselwirkung aus, um eine magnetisch geordnete Phase zu erreichen. Die Voraussetzung dafür ist eine hinreichend große Austauschkopplung innerhalb der Ketten.

Unter der Annahme, daß innerhalb der linearen Ketten die über die Austauschwechselwirkung gekoppelten Spins einen Superspin mit der Korrelationslänge ξ bilden und diese Superspins über schwache dipolare Wechselwirkungen verknüpft sind, lassen sich die experimentell bestimmten kritischen Temperaturen im Bereich von ~ 20 K unter Einbeziehung der magnetischen Anisotropie der Mn^{III} -Ionen berechnen [Ost01].

Der Abstand der linearen Ketten untereinander nimmt für die kritischen Übergangstemperaturen in diesen Komplexen nicht die dominierende Rolle ein, wie durch Messungen an den Komplexverbindungen $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ und $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$ sowie dem Vergleich mit der in der Literatur bekannten Verbindung $\text{Mn-OC}_{12}\text{-TCNE}$ experimentell bestätigt wurde. Die treibende Kraft für die dreidimensionalen magnetischen Wechselwirkungen ist die Austauschkopplung innerhalb der Ketten zusammen mit der magnetischen Anisotropie der zentralen Mn^{III} -Ionen.

Die dynamischen Suszeptibilitätsmessungen unter Druck an den Verbindungen $\text{Mn-OC}_{14}\text{-TCNE}$, $\text{Mn-OC}_{10}\text{-TCNE}$ und Mn-F-TCNE fügen sich nahtlos in das zur Erklärung der dreidimensionalen magnetischen Eigenschaften genutzte Modell ein, das eine magnetische Anisotropie mit der Achse der leichtesten Magnetisierung innerhalb der Ebene des Porphyrin-Ringes vorhersagt.

Auch die Messungen des Magnetocirculardichroismus (MCD) bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldstärken an einem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Messplatz bestätigen das Vorliegen verschiedener Achsen der leichtesten Spin-Orientierung. Die Messungen ergaben, dass sich in der Porphyrinebene auch die x- und die y-Achse unterscheiden. Damit existieren zwei „leichte“ Achsen innerhalb der Porphyrinebene.

Die Ergebnisse der druckabhängigen dynamischen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und der VTVH-MCD-Spektroskopie liefern somit weitere Bestätigungen der dem Modell von Ostrovsky et al. [Ost01] zugrunde liegenden Annahmen.

Auch wenn es nicht gelang, mit den langkettigen Alkoxyverbindungen die kritischen Temperaturen in dieser Verbindungsklasse deutlich zu steigern, so liefern die dargestellten und charakterisierten Komplexe doch einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der magnetischen Wechselwirkungen und zeigen, dass auch in kettenförmigen Substanzen geringe dipolare Wechselwirkungen zwischen den linearen Ketten zu respektablen magnetischen Eigenschaften führen können, wie es von Drillon et al. [Pan98] für über dipolare Wechselwirkungen verknüpfte zweidimensionale Ebenen gezeigt wurde.

Die Dotierung von Ferrofluiden mit den hier synthetisierten paramagnetischen Metallomesogenen zielte in Richtung Anwendung von flüssigkristallinen Mangan-Porphyrinen. Diese sogenannten Ferrodiskoten zeichnen sich durch eine bessere Orientierbarkeit im magnetischen Feld und die Kombination aus magnetischem und flüssigem Verhalten aus.

Für die Darstellung von thermotropen Metallo-LC-Ferrofluiden wurden zwei Mangan-Porphyrin-Komplexe zur Dotierung handelsüblicher Ferrofluide herangezogen. An den reinen Ferrofluiden und den erhaltenen Mischungen wurden Messungen der Magnetisierung und der dynamischen magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Bemerkenswert ist dabei, dass auch in den Dispersionsmischungen die dreidimensional kooperativen Eigenschaften der Mangan-Porphyrine bei tiefen Temperaturen weiter bestehen bleiben.

6. Literatur

- Adl67 A.D Adler, F.R. Longo, R.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- Aro98 G. Aromi, S.M.J. Aubin, M.A. Bolcar, G. Christou, H.J. Eppley, K. Folting, D.N. Hendrickson, *Polyhedron* **1998**, 17, 3005.
- Bac77 G.E Bacon, „Neutron Scattering in Chemistry“, Butterworths **1977**.
- Bal89 E. Balcar, S.W. Lovesey, „Theory of Magnetic Neutron and Photon Scattering“, Clarendon Press, Oxford **1989**.
- Bal99 M. Balanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 205, 14.
- Bal99b M. Balanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, T. Wasiutynski, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 335, 133.
- Bar57 J. Bardeen, L.N. Cooper, R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 162.
- Ber98a V. Berejnov, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu. Raikher, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7132.
- Ber98b V. Berejnov, J.- C. Bacri, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu. Raikher, *Europhys. Lett.* **1998**, 41, 507.
- Ber98c V. V. Berejnov, Y. L. Raikher, V. Cabull, J.- C. Bacri, R. Perzynski, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 199, 215.
- Blo66 D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 881.
- Boc01 R. Boca, M. Boca, L. Dihan, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papankova, F. Renz, M. Vrbova, R. Werner, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3025.
- Boc98 R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 173, 167.
- Bon64 J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, A135, 640.
- Bra98 E.J. Brandon, D.K. Rittenberg, A.M. Arif, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3376
- Bro77 D.B. Brown, H. van Crawford, J.W. Hall, W.E. Hatfield, *J. Chem. Phys.* **1977**, 81, 1303.

- Bro83 W.R. Browett, A.F. Fucaloro, T.W. Morgan, P.J. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1868.
- Buc85 J.W. Buchler, S. Pfeifer, *Z. Naturforschung* **1985**, 40b, 1362.
- Cha77 S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, 9, 471.
- Cha88 P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 365.
- Che83 S.H. Chen, N.M. Amer, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 2298.
- Cra71 H.H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 382.
- Cur95 P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289.
- Dea61 B.S. Deaver jr., W.M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 43.
- Des81 C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthete, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 71, 111.
- Des84 C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, N. H. Tinh, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 106, 121.
- Dim99 K. Dimitrou, A.D. Brown, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1999**, 38(8), 1834.
- Dir29 P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1929**, A123, 714.
- Dra75 R.F. Drake, V.H. Crawford, W.E. Hatfield, G.D. Simpson, G.O. Carlisle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 291.
- Dri83 M. Drillon, J.C. Gianduzzo, R. Georges, *Phys. Lett.* **1983**, 96A, 413.
- Dri89 M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J.C. Gianduzzo, J. Curely, *Phys. Rev.* **1989**, 40, 10992.
- Dri98 M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 188, 93.
- Epp95 H.J. Eppley, H.-L. Tsai, N. deVries, K. Folting, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
- Era94 C. Erasmus, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1994.
- Fan91 Z.X. Fan, W. Haase, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 6066.
- Fal01 K. Falk, M. Balanda, Z. Tomkowicz, F. Mascarenhas, J. Schilling, P. Klavins, W. Haase *Polyhedron* **2001**, 20, 1521.

- Fel78 T.R. Felthouse, E.W. Duesler, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 618.
- Fle63 E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1353.
- Fon56 S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **1956**, 27, 548.
- Geh93 S. Gehring, P. Fleischhauer, H. Paulus, W. Haase, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 54.
- Gol97 D.P. Goldberg, J. Telser, J. Krzystek, A.G. Montalban, L.-C. Brunel, A.G.M. Barrett, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8722.
- Gou61 M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138.
- Gou78 M. Goutermann, „*The Porphyrins*“, Bd. 3, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York **1978**.
- Gri96 K. Griesar, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt **1996**.
- Gri97 K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, E.A. Soto-Bustamante, Z. Tomkowicz, A.J. Zaleski, W. Haase, *Adv. Mat.* **1997**, 9, 45.
- Gri97b K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 57.
- Güd85 H.U. Güdel, *Inelastic Neutron Scattering from Clusters* in „*Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*“ R.D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn (ed), NATO ASI Series, 140, Reidel, Dordrecht **1985**.
- Hal95 M.A. Halcrow, J.C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed. in Eng.* **1995**, 34, 889.
- Hea79 S.M. Heald E.A. Stern, B. Bunker, E.M. Holt, S.L. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 67.
- Hei28 W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
- Hel88 K.-H. Hellwege, „*Einführung in die Festkörperphysik*“, 3. Auflage, Springer, Berlin **1988**.
- Hol99 S.M. Holmes, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593.
- Jac67 R.C. Jachlevic, J. Lambe, A.H. Silver, J.E. Merureau, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, 12, 159.

- Jon78 R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4416.
- Kah93 O. Kahn, „Molecular Magnetism“, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1993**.
- Kar98 G.B. Karet, S.L. Castro, K. Folting, J.C. Bollinger, R.A. Heintz, G. Christou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 67.
- Kim72 J.B. Kim, J.J. Leonard, F.R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3986.
- Klä89 W. Klämke, Z.X. Fan, W. Haase, H.J. Müller, H. Gallardo, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 478.
- Kra34 H.A. Kramers, *Physica* **1934**, 1, 182.
- Lin87 J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
- Lon69 F.R. Longo, M.G. Finarelli, J.B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 927.
- Lue99 H. Lueken, „Magnetochemie“, B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig **1999**.
- Man91 J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415.
- Mas01 F. Mascarenhas, K. Falk, P. Klavins, J. Schilling, Z. Tomkowicz, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 231, 172.
- Mil92 J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 498.
- Mil94 J.S. Miller, A.J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399.
- Mil98 J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Commun.* **1998**, 1319.
- Mil00 J.S. Miller, private Korrespondenz.
- Moo90 W.J. Moore, „Grundlagen der Physikalischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **1990**.
- Mul76 L.N. Mulay, E.A. Boudreaux, „Theory and Applications of Molecular Paramagnetism“, Wiley-Interscience, New York **1976**.
- Nel93 D. Nelson, L.W. ter Haar, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 182.

- OC079 C.J. O'Connor, E. Sinn, E.J. Cukauskas, B.S. Deaver, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 32, 29.
- Ost01 S. Ostrovsky, W. Haase, M. Drillon, P. Panissod, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 134418.
- Pra78 W. Prandl, *The Determination of Magnetic Structures* in „Topics in Current Physics, Neutron Diffraction“ H. Dachs (ed), Springer, Berlin **1978**.
- Rim58 C. Rimington, S.F. Masox, O. Kennard, *Spectrochim. Acta* **1958**, 12, 65.
- Rit00 D.K. Rittenberg, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, S. Mikami, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 126.
- Sat96 O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704.
- Sei83 J. Seiden, *J. Phys. Lett.* **1983**, 44, 947.
- She86 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen **1986**.
- She93 G.M. Sheldrick, SHELXS-93, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen **1993**.
- Shi91 Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, A. Matsumura, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 25.
- Shi93 Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 795.
- Sor96 M. Sorai in M.M. Turnbull, T. Sugimoto, L.K. Thompson (Eds.), „Molecule-Based Magnetic Materials – Theory, Techniques and Applications“, American Chemical Society, Washington, DC, **1996**.
- Sun98 Z. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C.D. Incarvito, K. Folting, A.L. Rheingold, G. Christou, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37(19), 4758.
- Tam91 M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.
- Tho00 V.S. Oganessian, A.J. Thomson, *Chem. Phys.* **2000**, 113, 5003.

- Tho99 V.S. Oganessian, S.J. George, M.R. Cheesman, A.J. Thomson, *Chem. Phys.* **1999**, 110, 762.
- Ver95 M. Verdaguer, T. Mallah, S. Ferley, V. Gadet, C. H  lary, C. Auberger, R. Ouah  s, J. Vaissermann, P. Veillet, *XVth Conference on Coordination Chemistry*, Smolenice, Slowakei, Juni **1995**.
- Ver96 M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698.
- Vle32 J.H. Van Vleck, „The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities“, Oxford University Press, London **1932**.
- Wei07 P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, 6, 667.
- Wei73 A. Weiss, H. Witte, „Magnetochemie“, Verlag Chemie, Weinheim **1973**.
- Wer00 R. Werner, *Dissertation*, Technische Universit  t Darmstadt **2000**.
- Wer01 R. Werner, K. Falk, S. Ostrovsky, W. Haase, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2813.
- Wyn97 C.M. Wynn, M. G  rtu, W.B. Brinkerhoff, K.-i. Sugiura, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2156.
- Wyn97b C.M. Wynn, M.A. G  rtu, K.-i. Sugiura, E.J. Brandon, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Synthetic Metals* **1997**, 85, 1695.

7. Anhang

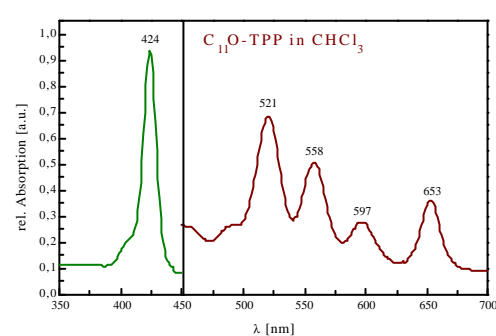
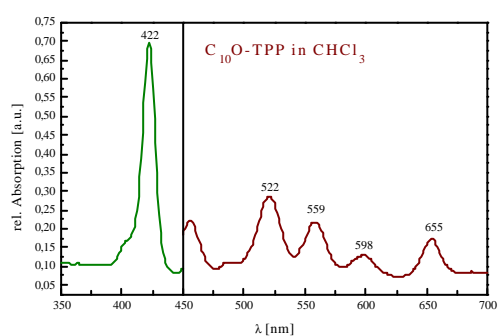
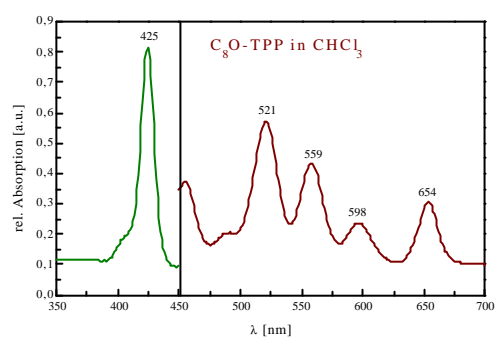
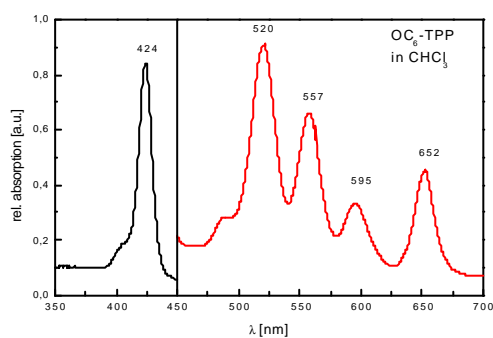
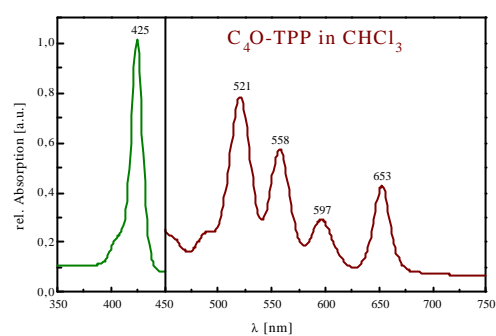
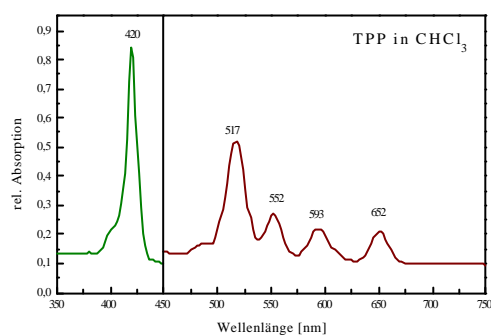
Elementaranalysen

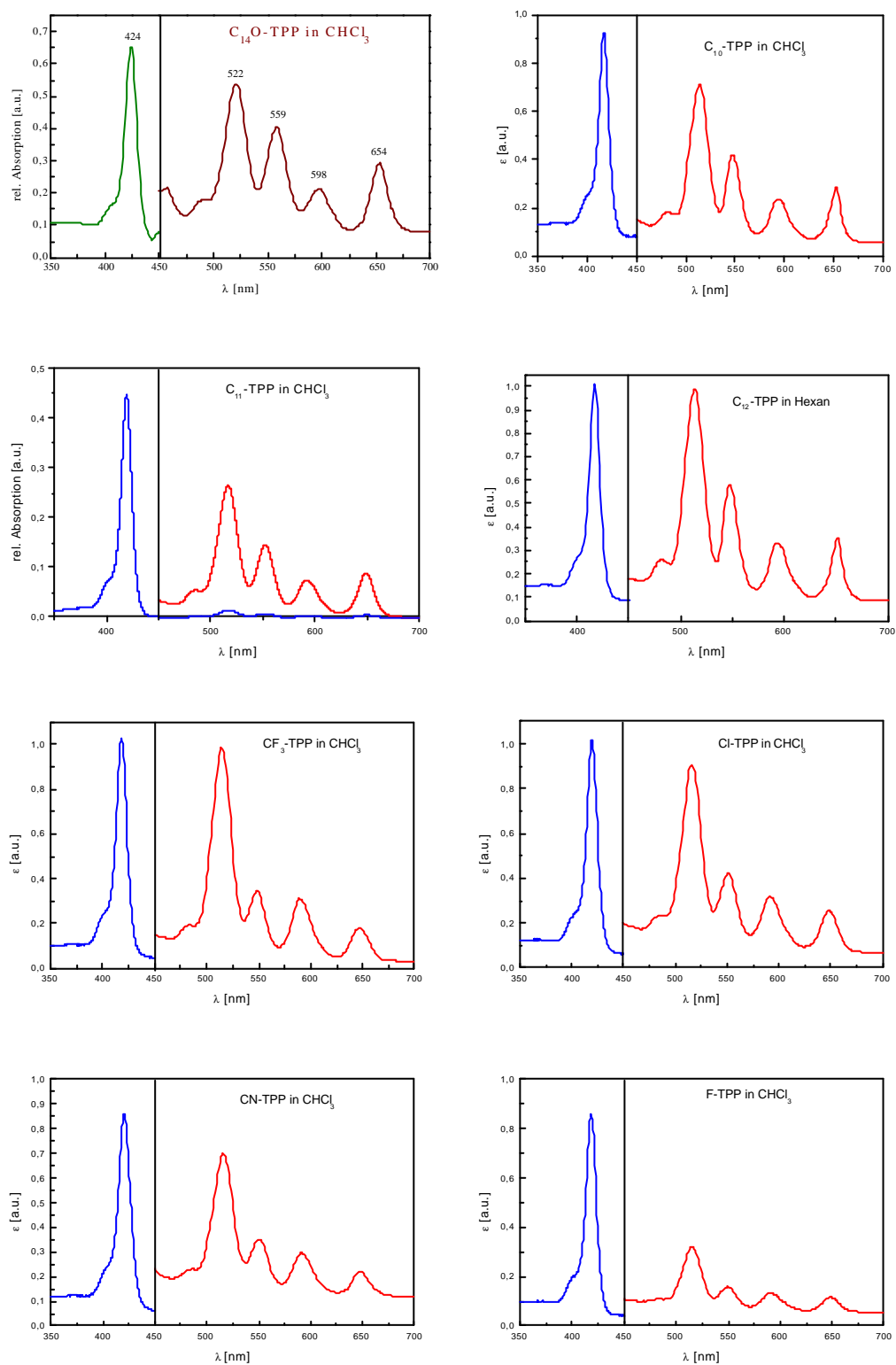
In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Ergebnisse der Elementaranalyse mit den berechneten Werten für die Lösungsmittelgehalte aus Kapitel 4.1 zusammengestellt.

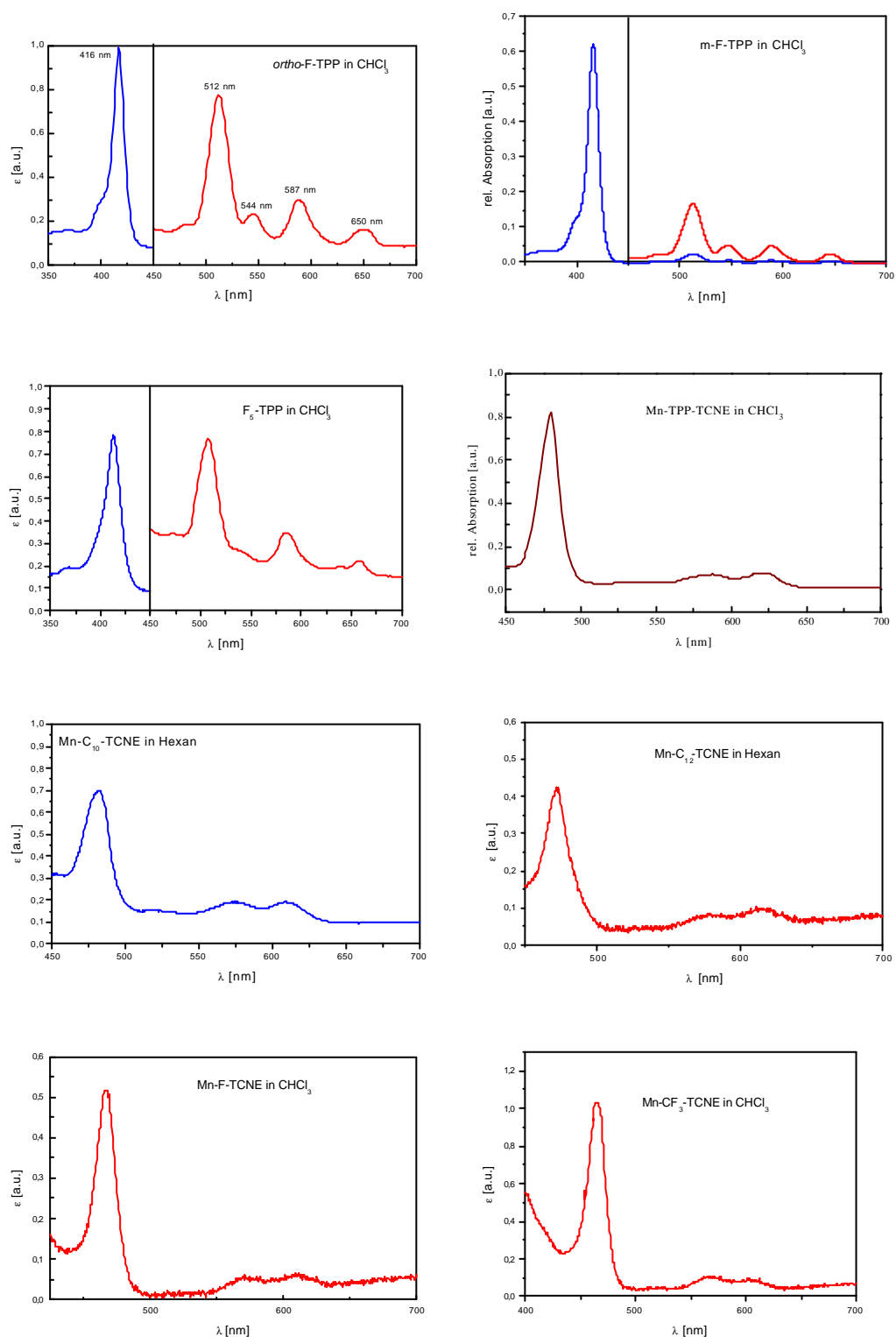
Substanz	C _{cal}	C _{exp}	H _{cal}	H _{exp}	N _{cal}	N _{exp}
Mn-OC ₁₄ -TCNE	76,58	76,63	8,71	8,7	6,68	6,6
Mn-OC ₁₁ -TCNE	77,31	77,48	7,97	8,01	7,14	6,97
Mn-OC ₁₀ -TCNE	75,30	75,45	7,63	7,57	8,69	8,45
Mn-OC ₈ -TCNE	73,57	72,97	6,45	6,56	11,70	11,21
Mn-OC ₆ -TCNE	74,92	74,68	6,49	6,89	9,02	9,31
Mn-OC ₄ -TCNE	73,55	73,49	6,01	6,06	9,27	9,45
Mn-C ₁₂ -TCNE	77,49	77,55	8,89	8,98	6,18	6,29
Mn-C ₁₀ -TCNE	80,34	80,62	8,43	8,48	5,86	5,62
Mn-Cl-TCNE	62,61	61,98	3,23	2,61	11,23	13,63
Mn-F-TCNE	68,63	68,65	2,97	2,94	12,68	12,76
Mn- <i>ortho</i> -F-TCNE	66,05	66,13	3,76	3,81	11,63	11,48
Mn- <i>meta</i> -F-TCNE	71,66	71,53	4,88	4,39	9,03	9,27
Mn-F ₅ -TCNE	55,64	56,01	2,75	2,88	7,63	7,24
Mn-TPP-TCNE	72,67	72,11	4,22	3,95	13,03	12,16
Fe-TPP-TCNE	72,73	70,38	3,05	2,58	18,18	17,71
Fe-CN-TCNE	67,97	65,29	3,93	3,53	16,40	14,56
VO-TPP	77,76	80,68	4,15	4,35	8,24	8,55

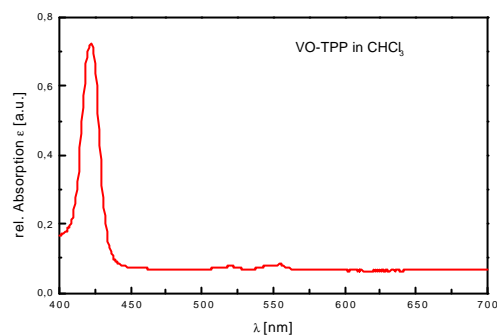
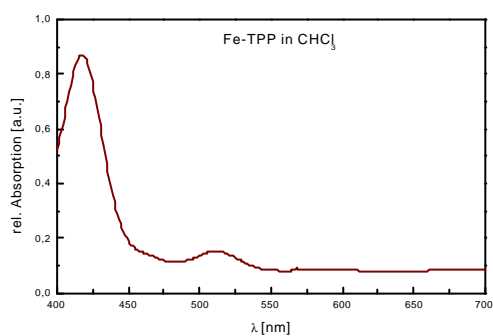
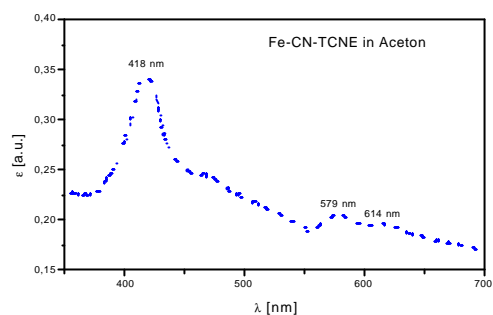
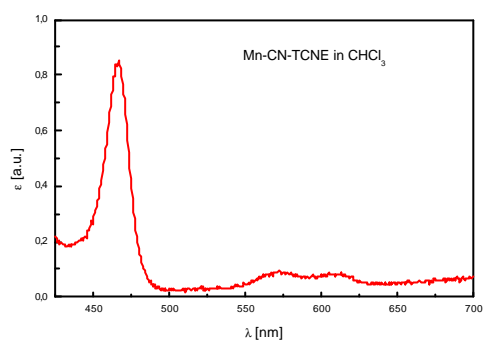
UV/Vis-Spektroskopie

Im folgenden sind die qualitativen Absorptionsmessungen an den metallfreien und den metallierten Porphyrinen in Lösung zusammengestellt. Die Substanzbezeichnung und das verwendete Lösungsmittel sind jeweils mit angegeben.



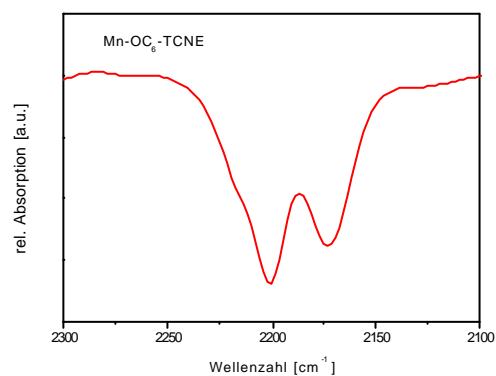
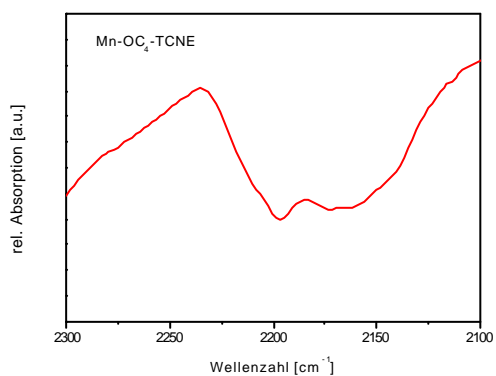


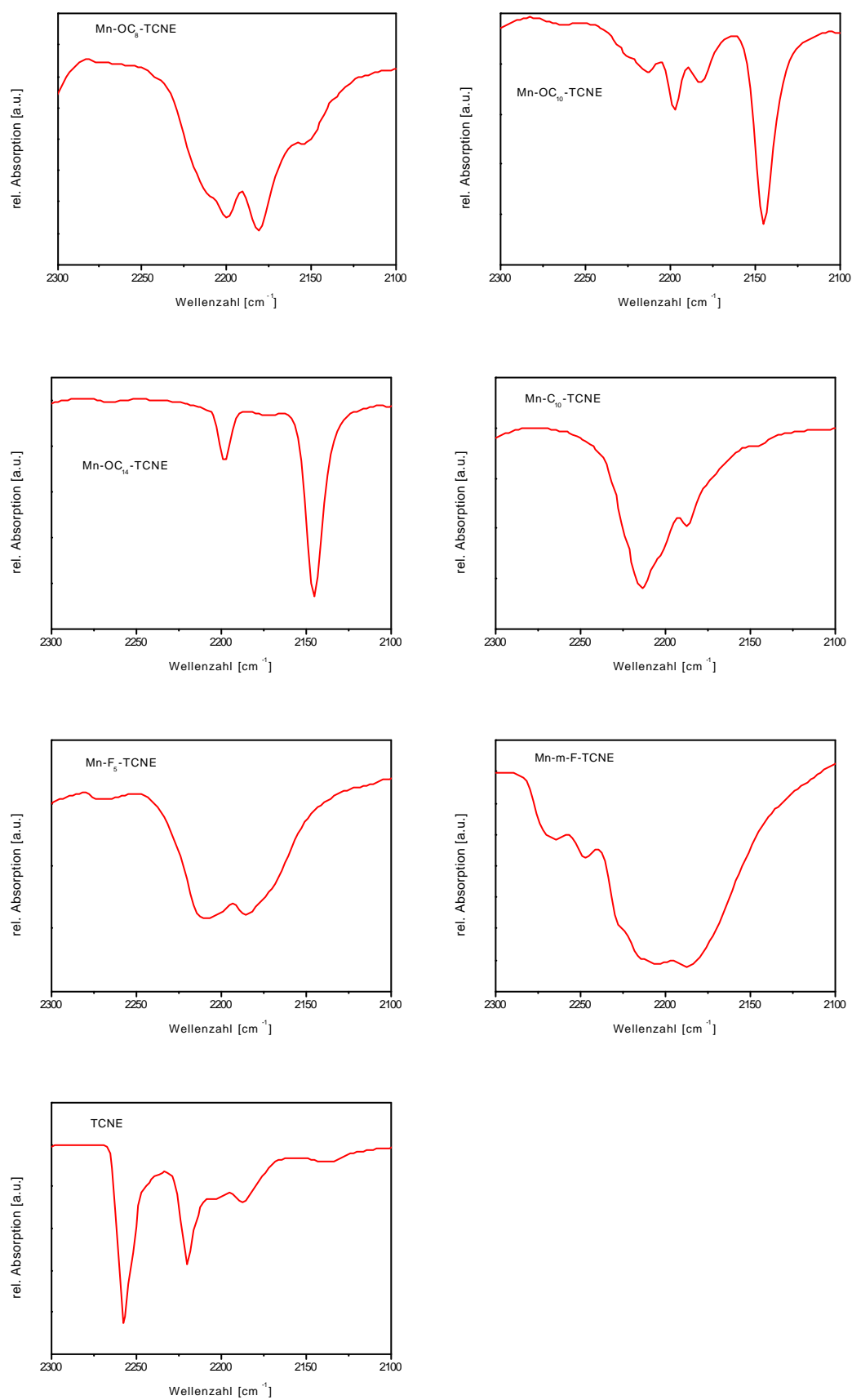




Infrarot-Spektroskopie

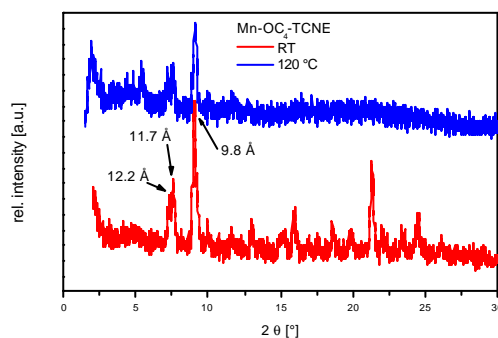
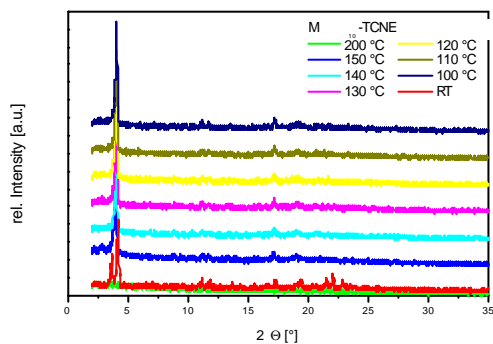
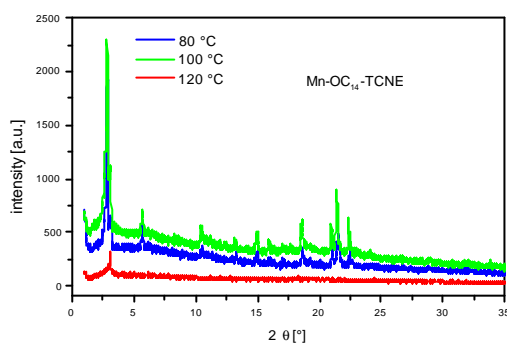
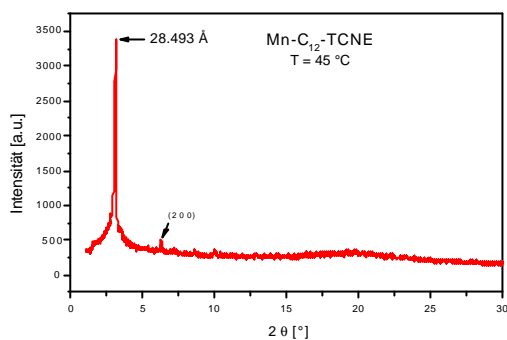
Die Spektren zeigen die Ergebnisse der IR-Spektroskopie im Bereich von $2300 - 2100 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Energiebereich liegen die Schwingungsbanden des TCNE-Liganden. Die Verbindung ist jeweils mit angegeben.





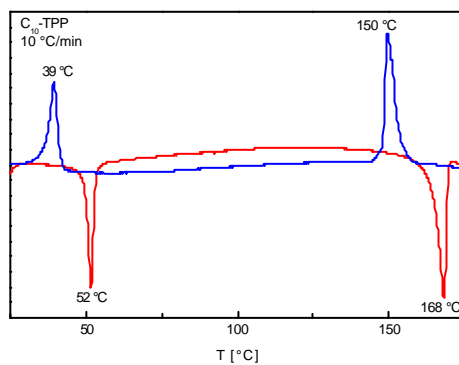
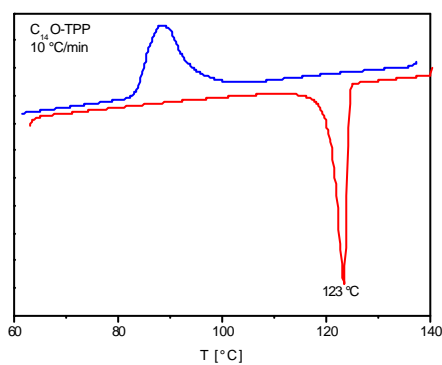
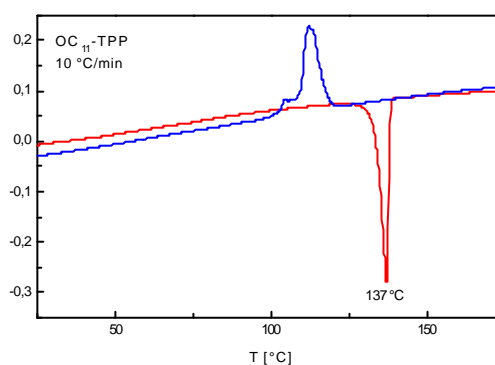
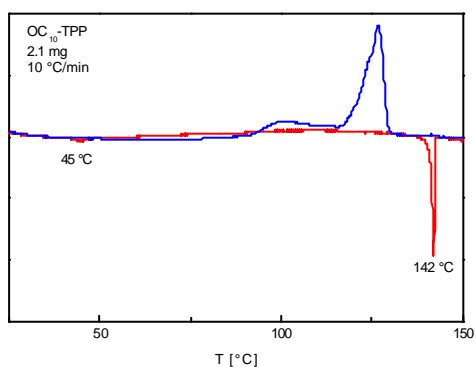
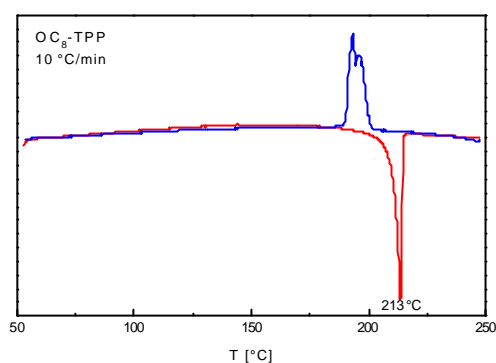
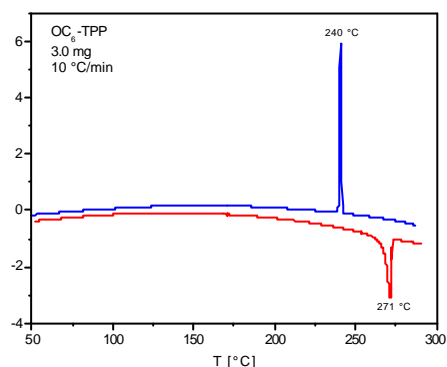
Röntgenpulverdiffraktometrie

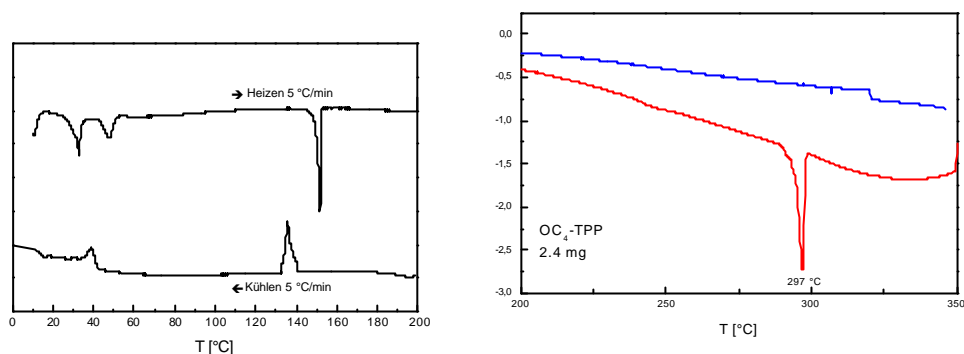
Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Komplexe sind jeweils unter Angabe der eingestellten Temperatur gezeigt.



Differential Scanning Calorimetry

Hier sind die Wärmekalorimetrischen Messungen zur Bestimmung der Phasenübergänge der metallfreien Porphyrin zusammengestellt. Die rote Messkurve zeigt den Heizvorgang, die blaue den Abkühlvorgang. Die vermessen Substanz und die Scangeschwindigkeit ist bei den einzelnen Messplots jeweils mit angegeben.





Kristallstrukturbestimmung an VO-TPP

Table 1. Crystal data and structure refinement for kfla.

Identification code	kfl
Empirical formula	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ O V
Formula weight	679.67
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71093 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, I4/m
Unit cell dimensions	a = 13.373(3) Å alpha = 90 deg. b = 13.373(3) Å beta = 90 deg. c = 9.754(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1744.4(8) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.422 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.529 mm ⁻¹
F(000)	764
Crystal size	0.45 x 0.43 x 0.30 mm
Theta range for data collection	2.15 to 27.94 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -17<=k<=0, -12<=l<=11
Reflections collected / unique	4239 / 1107 [R(int) = 0.0342]
Completeness to theta = 27.94	100.0 %
Absorption correction	Empiric Psiscan
Max. and min. transmission	0.8806 and 0.8064
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1107 / 0 / 72
Goodness-of-fit on F ²	4.308
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2145, wR2 = 0.6855
R indices (all data)	R1 = 0.2369, wR2 = 0.7146
Largest diff. peak and hole	2.958 and -6.379 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for kfla. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2268(7)	-294(7)	0	34(2)
C(2)	3187(8)	262(7)	0	49(3)
C(3)	2942(7)	1257(8)	0	46(3)
C(4)	1865(7)	1308(7)	0	34(3)
C(5)	1333(6)	2207(7)	0	36(3)
C(6)	1906(7)	3169(7)	0	35(2)
C(7)	2190(8)	3618(7)	1251(10)	60(3)
C(8)	2739(9)	4499(8)	1206(14)	77(3)
C(9)	3006(9)	4924(9)	0	57(4)
N(1)	1472(6)	355(6)	0	37(2)
O(1)	0	0	2270(40)	184(10)
V(1)	0	0	0	239(11)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for kfla.

C(1)-N(1)	1.373(12)
C(1)-C(5)#1	1.392(13)
C(1)-C(2)	1.437(13)
C(2)-C(3)	1.370(15)
C(3)-C(4)	1.443(13)
C(4)-N(1)	1.379(11)
C(4)-C(5)	1.397(13)
C(5)-C(1)#2	1.392(13)
C(5)-C(6)	1.498(12)
C(6)-C(7)	1.412(10)
C(6)-C(7)#3	1.412(10)
C(7)-C(8)	1.388(13)
C(8)-C(9)	1.354(15)
C(9)-C(8)#3	1.354(15)
N(1)-V(1)	2.025(8)
O(1)-V(1)	2.22(4)
V(1)-O(1)#4	2.22(4)
V(1)-N(1)#1	2.025(8)
V(1)-N(1)#4	2.025(8)
V(1)-N(1)#2	2.025(8)
N(1)-C(1)-C(5)#1	125.9(8)
N(1)-C(1)-C(2)	109.6(8)
C(5)#1-C(1)-C(2)	124.5(9)
C(3)-C(2)-C(1)	107.3(9)
C(2)-C(3)-C(4)	106.5(8)
N(1)-C(4)-C(5)	127.0(8)
N(1)-C(4)-C(3)	109.7(8)
C(5)-C(4)-C(3)	123.3(9)
C(1)#2-C(5)-C(4)	124.0(9)
C(1)#2-C(5)-C(6)	117.5(8)
C(4)-C(5)-C(6)	118.6(8)

C(7)-C(6)-C(7)#3	119.6(9)
C(7)-C(6)-C(5)	120.2(5)
C(7)#3-C(6)-C(5)	120.2(5)
C(8)-C(7)-C(6)	118.4(8)
C(9)-C(8)-C(7)	121.5(10)
C(8)#3-C(9)-C(8)	120.6(11)
C(1)-N(1)-C(4)	106.8(7)
C(1)-N(1)-V(1)	127.2(6)
C(4)-N(1)-V(1)	126.0(6)
O(1)-V(1)-O(1)#4	180.000(1)
O(1)-V(1)-N(1)#1	90.0
O(1)#4-V(1)-N(1)#1	90.0
O(1)-V(1)-N(1)	90.0
O(1)#4-V(1)-N(1)	90.0
N(1)#1-V(1)-N(1)	90.0
O(1)-V(1)-N(1)#4	90.0
O(1)#4-V(1)-N(1)#4	90.0
N(1)#1-V(1)-N(1)#4	90.0
N(1)-V(1)-N(1)#4	180.0
O(1)-V(1)-N(1)#2	90.0
O(1)#4-V(1)-N(1)#2	90.0
N(1)#1-V(1)-N(1)#2	180.0(4)
N(1)-V(1)-N(1)#2	90.0
N(1)#4-V(1)-N(1)#2	90.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 y, -x, -z #2 -y, x, z #3 x, y, -z #4 -x, -y, -z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for kfla. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<hr/>						
C(1)	30(4)	35(5)	37(5)	0	0	0(3)
C(2)	27(5)	31(5)	88(9)	0	0	-1(4)
C(3)	28(5)	31(5)	80(8)	0	0	-4(3)
C(4)	30(4)	33(5)	40(5)	0	0	-3(3)
C(5)	28(5)	28(4)	53(5)	0	0	-4(3)
C(6)	32(4)	25(4)	48(5)	0	0	-2(3)
C(7)	77(7)	51(5)	52(5)	-2(3)	-1(4)	-20(4)
C(8)	60(6)	47(5)	124(8)	-16(5)	-18(5)	-11(4)
C(9)	44(6)	29(5)	98(10)	0	0	-6(4)
N(1)	27(4)	30(4)	52(4)	0	0	-1(3)
O(1)	177(18)	177(18)	200(30)	0	0	0
V(1)	37(2)	37(2)	640(30)	0	0	0

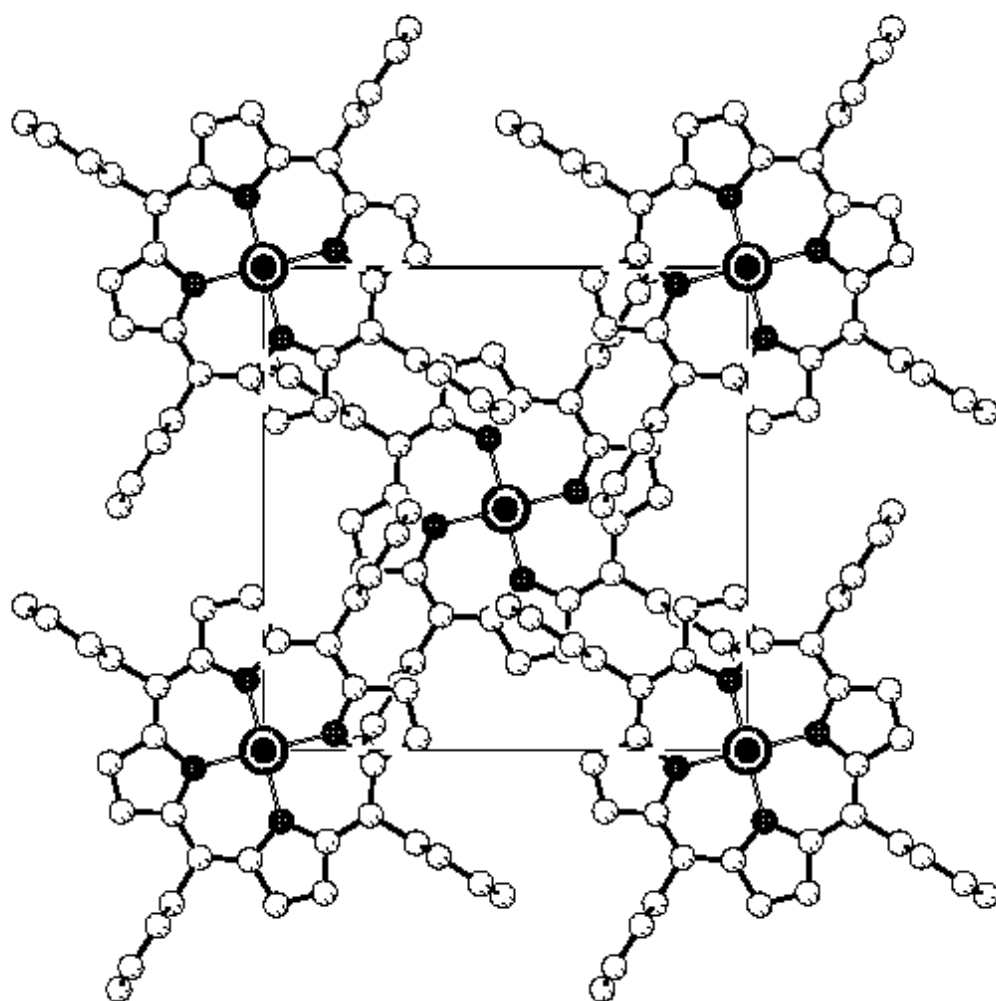
Table 5. Torsion angles [deg] for kfla.

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	0.0
C(5)#1-C(1)-C(2)-C(3)	180.0
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0
C(2)-C(3)-C(4)-N(1)	0.0
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	180.0
N(1)-C(4)-C(5)-C(1)#2	0.0
C(3)-C(4)-C(5)-C(1)#2	180.0
N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	180.0
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0
C(1)#2-C(5)-C(6)-C(7)	90.8(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-89.2(9)
C(1)#2-C(5)-C(6)-C(7)#3	-90.8(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)#3	89.2(9)
C(7)#3-C(6)-C(7)-C(8)	0.3(19)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	178.7(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.3(18)
C(7)-C(8)-C(9)-C(8)#3	0(2)
C(5)#1-C(1)-N(1)-C(4)	180.0
C(2)-C(1)-N(1)-C(4)	0.0
C(5)#1-C(1)-N(1)-V(1)	0.0
C(2)-C(1)-N(1)-V(1)	180.0
C(5)-C(4)-N(1)-C(1)	180.0
C(3)-C(4)-N(1)-C(1)	0.0
C(5)-C(4)-N(1)-V(1)	0.0
C(3)-C(4)-N(1)-V(1)	180.0
C(1)-N(1)-V(1)-O(1)	90.0
C(4)-N(1)-V(1)-O(1)	-90.0
C(1)-N(1)-V(1)-O(1)#4	-90.0
C(4)-N(1)-V(1)-O(1)#4	90.0
C(1)-N(1)-V(1)-N(1)#1	0.0
C(4)-N(1)-V(1)-N(1)#1	180.0
C(1)-N(1)-V(1)-N(1)#4	180.0
C(4)-N(1)-V(1)-N(1)#4	0.0
C(1)-N(1)-V(1)-N(1)#2	180.0
C(4)-N(1)-V(1)-N(1)#2	0.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 y, -x, -z #2 -y, x, z #3 x, y, -z #4 -x, -y, -z

Elementarzelle von VO-TPP



Statische Suszeptibilitätsmessungen

Im folgenden sind die experimentellen Daten der statischen magnetischen Suszeptibilitäten zusammengestellt. Sie wurden an den in Kapitel 2 beschriebenen Faradaymagnetometern bestimmt. Die zur Messung genutzten Feldstärken lagen dabei im Bereich von ~ 0.5 - ~ 1.5 T.

Mn-TPP-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,5	1,21279E6	6,6066
5,7	1,17034E6	7,3042
6,2	1,14934E6	7,5492
6,9	1,12265E6	7,8709
7,4	1,10864E6	8,1001
7,9	1,09333E6	8,3113
8,7	1,07057E6	8,6307
9,1	1,05745E6	8,7726
9,7	1,04038E6	8,9838
10,3	1,022E6	9,1754
10,9	1,00231E6	9,3475
11,5	977366,8	9,4811
12,3	935795,6	9,5945
14,4	877158,4	10,0508
17,5	745005,9	10,2112
19,8	601038,4	9,7558
22,1	471949	9,1332
25,1	357737,7	8,4742
27,5	284222,4	7,9063
30,1	239150,5	7,5875
34,9	176137,3	7,0116
39,9	136972,9	6,6112
44,9	111155,1	6,3178
49,6	93213,8	6,0808
54	79867,3	5,873
58,7	69802,7	5,7245

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
63,7	61488,5	5,5969
74,6	47310,5	5,3129
81,6	40772,9	5,1583
90,9	36108,2	5,1235
105,7	28428,4	4,9022
108,8	27378,2	4,8809
117,5	24293,2	4,7779
128,5	21798,9	4,7331
136	19895,4	4,6518
146,7	18166,9	4,6167
158,2	16701	4,5968
168,5	15563,3	4,5796
180,5	14447,4	4,5668
190,5	13309,7	4,5031
200,9	11887,5	4,3703
210,9	11384,3	4,382
220,8	11165,5	4,4404
231	10681,9	4,4423
241,2	10215,9	4,4392
253,1	9717	4,435
261,2	9196,3	4,383
271,2	9065	4,4341
281,1	8496,2	4,3704
300,7	8080,5	4,4082
310,8	7607,9	4,3486

Mn-OC₄-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,6	300692,2	3,33
5,8	265159,8	3,51
6,5	249750,7	3,6
7	237180	3,64
7,5	227295,9	3,69
8	219439,2	3,75
8,4	212393,6	3,78
8,9	203928,6	3,81
9,7	192523,8	3,87
10,2	185174,1	3,89
10,7	178128,4	3,9
11,2	172045,8	3,93
11,7	166216,7	3,94
12,2	160793,1	3,96
12,8	154710,5	3,98
13,4	148982,8	4
13,9	144066	4
14,5	139250,7	4,02
15,7	130988,5	4,06

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
44,7	51408,2	4,29
49,3	46735,8	4,29
54	42824,7	4,3
59	39567,5	4,32
71,3	32795,5	4,33
81,3	28996	4,34
91,2	26032,7	4,36
101,2	23552,1	4,37
111,2	21516,4	4,38
120,8	19871,1	4,38
130,9	18412,3	4,39
140,8	17166,4	4,4
150,8	16068,5	4,4
160,8	15109,5	4,41
170,7	14270,1	4,41
180,7	13492,5	4,42
190,6	12835,6	4,42
200,7	12203	4,43
210,6	11649,5	4,43

16,8	123841,5	4,08
17,8	117804,5	4,1
18,8	111882,1	4,1
19,8	107069,8	4,12
21,6	98861,4	4,13
25,2	87246,7	4,19
30,5	72835,1	4,22
35,4	64408,7	4,27
40	57386,4	4,29

220,6	11135,5	4,43
230,5	10678,3	4,44
240,4	10261,6	4,44
250,5	9856,1	4,44
260,1	9514,5	4,45
270,1	9173,9	4,45
280,1	8848,5	4,45
289,9	8572,7	4,46
299,4	8301	4,46

Mn-OC₆-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,5	376601,9	3,6815
6	359184,9	4,1516
6,7	349077,9	4,3249
7,2	343547,7	4,4477
7,9	335983,4	4,6074
8,4	330707,4	4,7135
9	325367,9	4,8394
9,4	320854,7	4,9113
9,9	315006,7	4,9941
10,6	308650,1	5,1152
11,2	303755,6	5,2162
11,8	298924,6	5,3113
13	288372,6	5,4756
14,6	277623,7	5,6936
16,3	270430,6	5,9375
18,4	261615,3	6,2047
20,2	255528,2	6,425
22,6	248909,8	6,7074
25,6	241613,7	7,0333
31,1	231471,1	7,5877
35,6	218353,1	7,8847
40,1	178511,4	7,5663
44,8	96241,4	5,8722
49,6	68650,1	5,2184
54,3	58765,6	5,0517
59,3	52431,9	4,9866

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
64,3	47809,4	4,9584
71,2	42523,3	4,9208
81,2	37343,9	4,9246
91,2	33509,7	4,9438
101,1	30520,8	4,9677
116,3	26975,1	5,009
120,4	26193,2	5,0221
130,8	24343,5	5,0463
140,8	22890,4	5,077
150,5	21673,7	5,1076
160,6	20558,8	5,1387
170,6	19587,5	5,1696
180,6	18734,4	5,2019
190,6	17957,7	5,232
200,5	17259,7	5,2608
210,5	16630,4	5,2912
220,5	16045,6	5,3194
230,2	15506,6	5,3431
240,2	14952,3	5,3594
249,9	14494,6	5,3823
260	14025,5	5,4004
270	13576,7	5,4145
279,9	13201,7	5,4362
289,6	12854,6	5,4564
299,3	12534,2	5,4775

Mn-OC₈-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
5,4	293222,05579	3,5591
6,8	269479,95294	3,8288
7,7	257407,85714	3,982
8,3	247403,90979	4,0531
9,2	233404,05014	4,1447
10,1	221467,72327	4,2302
11,2	206966,73761	4,3063
12,7	193996,53701	4,4396
14,2	180434,4257	4,5274
15,5	168662,56645	4,5732
17,1	156837,89474	4,632
19	143897,75158	4,6768
21,5	130498,84471	4,7377
25,2	115388,36116	4,8231
30,4	95984,34313	4,8315
36,2	80819,32462	4,8379
41,7	69612,59293	4,819
49,3	58549,364	4,8054
59,2	48429,97601	4,7892
70	40677,89257	4,7728
80	35497,764	4,7664
90,1	31356,08603	4,7541

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
100,1	28099,07712	4,7436
110	25516,28405	4,7386
120,1	23296,53123	4,7311
130	21460,58701	4,7243
140	19859,41289	4,7162
150,1	18494,05084	4,7125
160,1	17303,59095	4,7077
170	16285,52826	4,7062
180	15365,74667	4,7039
190,1	14561,12154	4,7058
200,1	13819,9102	4,7035
210	13162,24152	4,7024
220	12546,864	4,6992
230	12003,90222	4,6997
240	11526,27005	4,7043
250	11034,66242	4,6978
260	10598,05962	4,6951
270,1	10198,7187	4,6944
280,1	9824,9743	4,6921
290	9509,80535	4,6971
300	9205,3417	4,7003

Mn-OC₁₀-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,6	577593,6	4,6097
5	574995,3	4,7951
5,4	573696,2	4,9776
5,9	569798,8	5,1852
6,4	567200,5	5,3881
7	562653,5	5,6124
7,6	557457	5,8209
8,2	553559,6	6,0252
8,8	549012,6	6,216
9,6	542517	6,4539
10,3	537320,4	6,653
11	532773,5	6,8462
11,9	526277,8	7,0772
12,8	520236,8	7,2977
14,1	511987,3	7,5983
15,3	503283,2	7,8475
16,2	496527,7	8,0206
17,4	488343,1	8,2436
18,6	478924,4	8,4405
19,8	465868,1	8,589
21,2	449174,3	8,7268
22,8	422886,3	8,7813
25,3	368550,1	8,6355
28	302495,7	8,2303
30,3	248510,2	7,7602
33,1	204930,8	7,3654
36,4	173374,9	7,1043
40,1	142929,7	6,7704
44,2	120552,1	6,528

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
49,1	100292,1	6,2756
54,7	85170,2	6,104
60,4	72016,5	5,8981
66,2	61935,2	5,7263
73,3	52945,2	5,5712
80	44143,6	5,3145
90	36647,6	5,136
100	31171,8	4,993
110	26858,7	4,8609
120	23539,4	4,753
130	20791,7	4,6494
140	18563,7	4,5591
150	16712,4	4,4776
160	15211,9	4,412
170	13945,3	4,3543
180	12802	4,2929
190	11931,6	4,258
200	11038,5	4,2019
210	10294,7	4,1581
220	9736,1	4,1389
230	9242,4	4,1232
240	8690,3	4,0842
250	8242,1	4,0595
260	7865,3	4,0441
270	7508,1	4,0265
280	7196,3	4,0143
290	6923,5	4,0072
300	6696,1	4,0082
310	6731,8	4,0853

Mn-OC₁₁-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,6	524777,9	4,3939
4,9	541120,9	4,6049
6,1	524777,9	5,0598
6,6	516606,3	5,2219
7,2	503531,9	5,3847
7,6	496994,7	5,4962
8	490457,5	5,6018
8,5	487188,9	5,7549
9,1	482286	5,9245
9,6	469211,6	6,002
10,2	461040,1	6,1327
10,7	457771,5	6,2589
11,4	441428,5	6,344
12,3	431622,7	6,516
13,2	423451,2	6,686
14,5	408742,5	6,8848
15,8	389457,8	7,0152
17,2	371970,8	7,1532
18,7	352195,7	7,2576
20,6	322124,6	7,2849
23,7	282411,1	7,3164
26,5	237304,4	7,0918
29,6	196283,5	6,8166
32,8	163842,6	6,5559
36,3	140145,3	6,3786
40,2	118899,4	6,1828
44,9	103945,5	6,1095
49,2	88174,5	5,8902

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
54,8	76652,7	5,7961
59,7	68317,8	5,7113
63,6	61290,3	5,5835
70	53364	5,4658
80	43476,4	5,2741
90	38982,1	5,297
100	32444,9	5,0939
110	28604,3	5,0164
120	25744,3	4,9706
130	23292,8	4,9211
140	21250	4,8778
150	19533,9	4,8408
160	18144,8	4,8185
170	17082,5	4,8192
180	15938,5	4,79
190	14957,9	4,7675
200	14222,5	4,7696
210	13568,7	4,7737
220	12915	4,7669
230	12097,9	4,7173
240	11771	4,7533
250	11444,2	4,7834
260	10953,9	4,7725
270	10627	4,7903
280	10136,7	4,7644
290	9809,9	4,7699
300	9483	4,7699

Mn-OC₁₄-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,6	1,23546E6	6,7417
5,1	1,23091E6	7,0856
5,5	1,22332E6	7,3355
5,9	1,2218E6	7,5929
6,2	1,21725E6	7,769
6,6	1,20511E6	7,9756
7	1,20359E6	8,2086
7,4	1,19297E6	8,4025
7,8	1,18083E6	8,5826
8,3	1,17021E6	8,8135
8,9	1,15807E6	9,0791
9,4	1,14441E6	9,2754
10	1,12924E6	9,5032
10,5	1,11254E6	9,6657
11,2	1,09585E6	9,9075
12,1	1,07916E6	10,2192
13	1,06095E6	10,5026
13,9	1,04122E6	10,7587
14,7	1,02028E6	10,9521
15,6	999491,1	11,1669
16,5	976880,6	11,3538
17,6	951538,7	11,5731
18,6	924982,8	11,7301
19,6	893115,7	11,8321
20,8	856999,6	11,9399
22,3	811019,9	12,0267
24,1	755024,9	12,0634
25,4	689166,2	11,832
27,3	611926,5	11,5587
29,1	544095,1	11,2529
30,4	479450,4	10,7966
32,2	417081,9	10,3638
34,2	366549,8	10,0129

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
37,5	304333,1	9,5537
40,1	258656,9	9,1078
44,3	214194,7	8,7114
48,3	180810,1	8,3573
53,5	150308,7	8,0195
58,7	128684,6	7,7725
62,9	109776,8	7,4312
70,2	90125,5	7,1133
80,2	71248	6,7601
90,1	57909,3	6,4598
100,2	47727	6,1844
110,1	40716,3	5,9877
120,1	34646,4	5,7687
130	30397,4	5,6217
140	26603,7	5,4578
150	23599,1	5,3207
160,1	21095,2	5,1972
170,1	19077	5,0943
180	17544,3	5,0256
190	15586,8	4,8667
200	14281,8	4,7795
210	13386,4	4,7416
220	12627,7	4,7136
230,1	11565,5	4,6134
240,1	11155,7	4,6283
250	10397	4,5594
260	9911,4	4,5398
270	9562,4	4,5441
280	9349,9	4,5758
290,1	8712,6	4,496
300	8257,4	4,451
310	8044,9	4,466

Mn-C₁₀-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,5	214398,7	2,7778
5	202996,5	2,8491
6,2	179708,7	2,9851
7,2	164954,2	3,082
8	153825,2	3,1372
8,7	145460,1	3,1813
9,4	137872,7	3,2195
10	131357,2	3,2412
10,6	125440,6	3,261
11,2	120816,7	3,2897
11,9	116119,2	3,3243
13,2	108668,4	3,387
14,4	102121,3	3,4294
14,8	99567,6	3,433
16,2	92116,8	3,4547
17,6	86557,6	3,4905
19,4	79369,5	3,5092
26,8	61714,5	3,56522
35,4	47474,9	3,61462
40,1	41999,7	3,6336
45,4	37565	3,65099
50,3	34044,5	3,66482
55,7	31238,6	3,67708
60,3	28884,6	3,68379

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
70,0	24197,6	3,69091
80,0	21276,1	3,6996
90,0	18995,7	3,70277
100,0	17125,1	3,71107
110,0	15674,8	3,71858
120,0	14382,3	3,72016
130,0	13289,3	3,72727
140,0	12396,1	3,73083
150	11544,8	3,73162
159,9	10882,8	3,73676
169,9	10241,7	3,73676
180	9726,8	3,742
190	9222,4	3,7435
199,9	8739	3,74387
210	8350,1	3,7449
219,9	7961,3	3,74783
229,9	7688,1	3,75534
239,9	7372,8	3,75652
249,7	7089,1	3,75968
259,9	6826,3	3,76245
270	6553,1	3,7617
279,2	6321,9	3,76245
290	6122,2	3,7682
299,6	5954,1	3,76917

Mn-C₁₂-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,5	288644	3,223
5,4	265462,2	3,3859
5,9	255803,2	3,4742
6,5	246144,1	3,5771
6,8	241636,6	3,6251
7,7	228113,9	3,748
9,1	207507,9	3,8861
10,2	192053,4	3,9581
11,3	178530,7	4,0168
12,7	168227,7	4,1336
14,5	153417,2	4,2179
16,6	138606,7	4,2897
19,6	121542,3	4,3649
25	100099,2	4,4737
30	85546,2	4,5304
35	75307,7	4,5913
40	67258,4	4,6386
45	59853,2	4,6412

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
50	54379,7	4,6632
55	49292,6	4,6564
60	45171,4	4,6557
70	39118,4	4,6797
80	33966,9	4,6618
90	30360,9	4,6747
100	27463,1	4,6866
120	22955,6	4,6937
140	19864,7	4,7161
160	17482,1	4,7297
180	15614,7	4,7411
200	14133,6	4,7547
220	12910,2	4,766
240	11944,3	4,7881
260	11107,1	4,8058
280	10270	4,7956
300	9626,1	4,8058

Mn-CF₃-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,4	1,51581E6	7,3034
4,9	1,43211E6	7,4914
5,5	1,37631E6	7,7807
6	1,34339E6	8,0289
6,5	1,31048E6	8,2537
7	1,26596E6	8,4186
7,5	1,2227E6	8,5639
8	1,17004E6	8,6522
8,5	1,12991E6	8,7642
9,1	1,07348E6	8,8389
9,5	1,02082E6	8,8068
10	968154,6	8,7994
10,5	904831,3	8,7168
11	857182,1	8,6839
11,5	806398,1	8,612
12	774423	8,621
12,5	730535,6	8,5458
13	686648,3	8,4493
13,6	636491,2	8,3204
14,3	584422	8,1754
14,9	536772,8	7,9977
15,7	477995	7,7471
16,5	432540,2	7,555
17,6	376301,7	7,2779
18,6	334232,5	7,0512
19,6	301254,2	6,8719
20,5	271348,1	6,6699
22,1	235924,7	6,4575
24	208432,4	6,3251
25,6	180313,1	6,0759
27,4	165767,6	6,027
28,9	147899,1	5,8467
29,8	136613,8	5,706
31,2	126237,5	5,6124
32,6	117334,7	5,531
34	109027,4	5,4449

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
35,7	101692	5,3884
37,9	92569,6	5,297
40,4	81566,4	5,1336
43,9	72538,2	5,0466
46,8	65672,9	4,9579
49,8	59560,1	4,8705
53	54763,8	4,818
56,1	50782,6	4,7733
58,8	47522,4	4,7273
61	44230,8	4,6452
65,6	39936,1	4,5774
70	36487,8	4,5196
80	30500,3	4,4175
90	26550,5	4,3716
100	23541	4,339
110	21284	4,3272
120	19434,4	4,3187
130	17867	4,31
140	16581,8	4,3088
150	15578,6	4,323
160	14575,5	4,3187
170	13854,5	4,3401
180	13133,5	4,3482
190	12443,8	4,3484
200	11910,9	4,3648
210	11440,7	4,3834
220	10907,7	4,3808
230	10531,6	4,4014
240	10155,4	4,415
250	9779,2	4,4218
260	9434,4	4,4292
270	9120,9	4,4379
280	8870,1	4,4568
290	8619,3	4,4711
300	8431,2	4,4976

Mn-CN-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
5,4	595734,6	5,0723
6	576551,2	5,2599
6,4	566290,3	5,3838
6,7	556029,4	5,4584
7,2	544430,1	5,5991
7,6	531938,6	5,6861
8	519893,2	5,7674
8,4	513201,3	5,8717
8,8	503832,7	5,9548
9,2	495802,4	6,0399
9,6	485987,7	6,1084
9,9	478849,7	6,1574
10,2	471711,7	6,2032
10,6	463681,4	6,2696
11,2	454758,9	6,3823
11,9	445167,2	6,509
12,5	435575,5	6,5988
13,1	426653	6,6858
13,8	418176,6	6,7936
14,3	410592,4	6,8526
14,8	403454,4	6,9105
15,4	395201,1	6,9767
15,9	388286,2	7,0267
16,4	380702	7,0663
17,5	367318,2	7,17
18,4	353109,1	7,2085
19,4	339480	7,2575
20,4	327077,7	7,305
22	306154,4	7,3394
24,1	285833,4	7,4224
25,4	264709,3	7,333
27,5	240930,8	7,2793
29,1	223799,6	7,217
30,3	206222,3	7,0692
31,6	190987,1	6,9474

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
34,3	163081,9	6,6885
37,6	140887,2	6,5089
40,2	122997,5	6,2884
43,3	109212,2	6,1498
46,3	98460,6	6,0381
49	89337,3	5,9169
52,2	81708,6	5,8405
55,4	75239,8	5,7738
58,4	69797	5,7096
60,8	64867,3	5,6162
63,1	60852,2	5,5416
70	52108,1	5,4011
80	43096,4	5,251
90	36404,5	5,1189
100	31586,4	5,0261
110	27861,2	4,9508
120	24939,1	4,8923
130	22596,9	4,847
140	20611,7	4,804
150	19005,6	4,7749
160	17600,3	4,7457
170	16373,5	4,7182
180	15302,8	4,6935
190	14365,9	4,6722
200	13607,5	4,6653
210	12893,7	4,6535
220	12246,8	4,642
230	11666,8	4,6325
240	11176,1	4,6316
250	10640,8	4,6125
260	10239,2	4,6142
270	9882,3	4,6195
280	9503,1	4,6131
290	9213,2	4,6226
300	8856,3	4,6096

Mn-Cl-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,6	1,41677E6	7,2195
5,4	1,31671E6	7,5409
6	1,23457E6	7,6969
6,8	1,14816E6	7,902
7,3	1,07989E6	7,9402
7,9	1,02193E6	8,0353
8,5	957215,6	8,0667
9,1	897121,9	8,0803
9,7	837383,8	8,0599
10,3	783335	8,0329
10,9	731419,7	7,985
12,1	641812,6	7,8809
13,2	569984,6	7,7571
14,4	505268,3	7,6282
17,1	386147,6	7,267
19,7	301518,6	6,8924
22,6	244980,8	6,6543
25	199821,6	6,3208
27,5	169952,6	6,1138
29,9	146839,6	5,9257
34,5	113770,3	5,6028
39,4	99902,5	5,6107
44	77145,1	5,2103
49,2	65410,9	5,0733

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
53,2	56165,7	4,8884
58,1	49800,7	4,8104
63	45391,5	4,7823
69,6	38813,2	4,6481
81,2	31665,9	4,5348
91,6	27150	4,4598
102,7	22314,1	4,2811
112	21282,9	4,3662
122,5	19184,9	4,3354
133,7	17762,6	4,3581
143,9	16233,6	4,3223
153,6	15166,8	4,3164
164,6	14206,8	4,3246
175,8	13282,2	4,3214
186,2	12535,5	4,3206
197,6	11859,9	4,3293
206,6	11504,3	4,3599
228,5	10366,4	4,3525
239,3	9939,7	4,3615
250,3	9548,6	4,372
265,1	9086,3	4,3891
279,8	8624,1	4,393
294,2	8197,4	4,3918
308,6	8019,6	4,4489

Mn-F-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,3	1,76728E6	7,7959
4,8	1,81487E6	8,3468
5,2	1,83158E6	8,7276
5,5	1,85088E6	9,023
6	1,85852E6	9,4436
6,5	1,86078E6	9,8352
6,7	1,86108E6	9,9862
7,5	1,85554E6	10,5498
8	1,84704E6	10,8708
8,9	1,82988E6	11,4126
9,8	1,81075E6	11,913
10,5	1,79079E6	12,263
11,2	1,77466E6	12,608
12,6	1,74397E6	13,2567
13,8	1,70989E6	13,7374
15,1	1,66777E6	14,1918
16,3	1,62056E6	14,5347
17,9	1,5621E6	14,9541
19,4	1,49956E6	15,2533
20,8	1,42872E6	15,4165
22,5	1,36611E6	15,6788
25,2	1,21793E6	15,6672
29,3	1,05461E6	15,7202
32,3	935311,3	15,5439
35,2	813988,5	15,1377
41,1	500708,8	12,829
44	380724,7	11,5747
47,9	285523,8	10,4585
52,7	226137,1	9,7627
57,9	185359,4	9,2646
63,2	155982,6	8,8792
71,9	118180,3	8,2436
81,5	92647,3	7,771
90,2	75425,9	7,3764
99,9	61682,8	7,0201
109,7	51529,7	6,7237
119,7	43788,6	6,4745
130	37444,3	6,2394

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
139,7	32618	6,0368
150	28681,1	5,8657
159,8	25852,4	5,748
170	23095,9	5,6037
180	20602,4	5,446
190	18982	5,3707
199,2	17410,5	5,2666
209,9	16365,2	5,2414
219,8	14947,3	5,126
230,7	13922,9	5,0684
240,7	12735,5	4,9514
250	12030,1	4,9044
258,8	11394,5	4,8563
269,9	10682,1	4,8019
280,5	10102,4	4,7606
289,7	9604,2	4,7172
299,7	9206,1	4,6974
290	10203,6	4,71876
298	9818,1	4,69218
304	9581,1	4,68161
309	9310,3	4,6528
314	9109,5	4,63941
319	8856,2	4,6107
324	8659,1	4,5947
328	8526,9	4,58762
335	8279,8	4,5686
340	8077,7	4,5461
346	7905,6	4,53688
351	7773,3	4,53116
354	7663,5	4,51826
359	7506,4	4,50313
363	7389,1	4,49265
368	7239,4	4,47742
374	7099,6	4,46995
379	7004,8	4,46957
383	6890,1	4,45618
388	6787,8	4,45172
393	6673	4,44231

Mn-ortho-F-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,4	1,56992E6	7,43378
5,4	1,55368E6	8,19262
6,0	1,53605E6	8,58664
6,5	1,51822E6	8,88524
6,9	1,50275E6	9,10777
7,3	1,48551E6	9,31416
7,8	1,46572E6	9,56352
8,3	1,44593E6	9,79846
8,7	1,43888E6	10,0073
9,2	1,4044E6	10,1668
9,7	1,38618E6	10,37148
10,3	1,35817E6	10,57889
11,5	1,30606E6	10,96162
13,2	1,2214E6	11,35695
14,8	1,11661E6	11,49814
17,5	927565,44571	11,39558
19,9	752425,56599	10,94469
25,2	457622,44238	9,60503
30,3	301168,06868	8,54419
34,9	219498,81502	7,82841
39,3	168061,76066	7,26902
44,7	110340,04487	6,28153

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
70,5	57347,4976	5,68718
75,5	51333,18632	5,56824
80,4	45937,93769	5,43574
91,2	37372,93154	5,22181
101,2	31499,6725	5,04996
111	26946,81928	4,8917
121	23479,28476	4,76738
131	20666,07596	4,65382
140,8	18550,29219	4,57111
150,9	16751,87599	4,49698
160,8	15239,4824	4,42765
170,7	14048,3745	4,38001
180,8	13021,82756	4,3399
191,1	12152,00534	4,31022
200,5	11395,80855	4,27538
210,5	10714,056	4,24764
220,4	9973,53168	4,19349
230,4	9524,90716	4,19002
240,3	9099,79135	4,18252
249,7	8919,55791	4,2211
260,1	8188,82889	4,12787
269,4	7885,17474	4,12239

49,4	109603,43866	6,58143
53,7	93002,37229	6,3209
59,3	79853,16794	6,15486
65,9	69505,41805	6,05337

279,6	7510,99446	4,09885
289,3	7223,01278	4,08864
299,6	6995,76193	4,09481

Mn-meta-F-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
6,9	209041,17329	3,39692
9,7	208605,27221	4,0234
11,3	151285,46482	3,69814
15,9	117299,38433	3,8627
19,8	96201,63717	3,90363
25,1	78457,18328	3,96916
30,4	65929,33912	4,00425
35,3	57947,58131	4,04529
40	51435,71302	4,05702
45	45845,08732	4,06254
49,2	41399,16692	4,03667
54	36805,80442	3,98749
60,1	33538,74448	4,01565
65,1	31093,7757	4,02413
70,5	28904,80158	4,03761
80,3	25630,30191	4,0577
90,3	23076,78058	4,08297
100,7	20748,81861	4,08843
110,5	19047,14739	4,10337

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
121,5	17459,43945	4,11954
130,2	16261,64147	4,1156
140,1	15061,4763	4,10864
149,9	13990,15388	4,09597
160,2	13078,44768	4,09406
170,2	12303,36215	4,09295
180,2	11631,41845	4,09486
190,1	11028,79959	4,09544
200	10485,69864	4,09599
209,9	10005,4973	4,09893
219,9	9564,18551	4,10187
229,9	9162,10143	4,10499
239,8	8777,60219	4,10353
250,4	8412,37864	4,10508
259,9	8124,59601	4,11007
269,7	7838,50423	4,11246
279,4	7571,68813	4,11391
289,4	7327,52943	4,11882
299,5	7071,87294	4,11633

Mn-F₅-TCNE

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
4,5	340920,7	3,5028
5,6	300544,4	3,6688
6	287734,5	3,7158
6,4	277561,9	3,7692
6,7	268519,6	3,7932
7,1	260105,3	3,8431
7,4	252318,9	3,8643
7,7	245286	3,8865
8,2	236243,7	3,9361
8,7	228268,9	3,9853
9,2	218221,9	4,007
9,8	210184,3	4,0588
10,4	200388,5	4,0826
11	192099,7	4,1109
11,7	182303,9	4,1302
12,4	174517,5	4,1602
13,2	165224	4,1764
13,9	158191,1	4,1935
14,8	151346,6	4,2325
15,7	144941,7	4,266
16,7	138662,3	4,3035
17,7	132194,5	4,3259
18,8	126040,8	4,3533
19,9	119761,4	4,3658
25,3	97720,8	4,4467
30,6	82789,7	4,5012
35,3	72831,9	4,5345
40,2	64931,2	4,569
44,8	60449	4,6539

T [K]	c [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ _{eff} [μ _B]
49,3	54978,4	4,6558
53,7	47122,9	4,4987
59,1	45165	4,6203
63,1	43176,9	4,6679
69,8	36204,3	4,4956
80	31164,5	4,4653
89,9	27752,3	4,4669
99,5	25049,7	4,4647
110,2	22932,3	4,4957
119,8	21020,8	4,4878
130	19386,9	4,4896
140	17962,8	4,4847
150,2	16758,4	4,4867
160,3	15695,9	4,4858
170,1	14775,4	4,4833
180,3	13995,5	4,4923
190,2	13270,8	4,493
200,2	12615,3	4,4943
210,3	12042,6	4,5005
220,3	11522,6	4,5057
230,2	11030,3	4,5064
240,2	10583,3	4,509
250,2	10172,6	4,5117
260,3	9789,5	4,5144
270,3	9439,2	4,5172
280,4	9118,9	4,5221
290,3	8816,2	4,5242
300,1	8547,5	4,5293

Mn-F-Cl

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,7	404472,2	3,89976
6,3	318751,6	4,00813
6,9	298473,3	4,05903
7,5	282668,2	4,11826
8	269546,9	4,15343
8,6	254934,6	4,18802
9,2	241962,5	4,22
9,8	228543	4,23294
10,4	216912,8	4,24819
11,2	204537,1	4,28095
11,9	193950,6	4,29699
12,7	183065,9	4,31271
13,5	173523,2	4,32903
14,3	164278,7	4,33515
15,2	155332,4	4,34608
16,2	147176,3	4,36738
17,3	139005,4	4,38615
18,4	130521,3	4,38323
19,6	122603,8	4,38455
20,9	114984,5	4,38468
22,3	108006,4	4,38957
24,1	100789,7	4,4082
26	92967,7	4,39742
28,2	86359,3	4,41392
30,5	85449,8	4,56615
32,9	73428,9	4,39619
35,7	68073,1	4,40927
39,8	60859,4	4,402
44,8	60449	4,6539

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
44,1	54865,3	4,3996
48,5	49894,2	4,39988
52,9	49169,5	4,56164
57,6	39045,3	4,24171
62,5	36570,1	4,2761
69,5	33406,1	4,30973
78,5	29249,1	4,28584
86,9	26108,9	4,26039
98,2	23565,2	4,30265
107,9	21495,6	4,30755
118,2	19730,2	4,31936
127,7	18236,2	4,31626
137,8	16858,4	4,311
148,3	15838,5	4,33484
158,4	14863,4	4,33992
168,2	14004,6	4,34104
178,4	13235,2	4,34618
189,9	12570,2	4,36997
199,2	11932	4,3606
208,9	11386,3	4,3622
219,7	10879,3	4,37281
229,1	10396,2	4,36511
239,5	9987,7	4,37452
249,3	9564,2	4,36748
259,6	9179,5	4,36623
269,8	8911,1	4,38563
279,4	8604	4,38539
289,2	8341,5	4,39305

VO-TPP

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,6	30856,7	1,0654
5,2	28874,7	1,0958
5,8	26694	1,1128
6,5	24556	1,1298
7,1	23102,1	1,1453
7,7	21834,3	1,1596
8,2	20771,7	1,1671
9	19403,4	1,1818
9,7	18201,8	1,1883
10,3	17201,2	1,1904
11	16326,8	1,1985
12,2	14907,2	1,206
13,4	13727	1,2129
14,5	12771,3	1,217
15,6	11969,5	1,222
17,8	10688,9	1,2335
19,8	9666,9	1,2372
25,1	7732,7	1,2459
30,5	6437,5	1,2531
35,2	5558,7	1,2509
39,6	4978,7	1,2557
44,6	4398,9	1,2526
50	3901,8	1,2491
55	3565,7	1,2524

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
60,3	3276,8	1,2571
65,4	3033,5	1,2596
70,4	2828,9	1,2621
81,3	2464,2	1,2658
91,2	2216,8	1,2716
101,2	2003,2	1,2733
111,2	1833,9	1,2771
121,2	1692,4	1,2808
131,2	1572,6	1,2846
141,1	1469,8	1,2879
151,1	1377,4	1,2902
161	1298,1	1,2929
171	1229,3	1,2966
180,9	1167,1	1,2994
190,9	1113,2	1,3037
200,8	1062,7	1,3064
210,7	1016,8	1,3089
220,6	975,7	1,312
230,6	936,8	1,3144
240,5	902,2	1,3173
250,3	872	1,3212
260,2	842,3	1,3239
279,9	788,6	1,3287
299,3	746,1	1,3364

Fe-TPP-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,5	76091,9	1,6548
5,9	73050,1	1,8566
7,2	71458,8	2,0285
7,8	70510,8	2,0973
8,6	70239,9	2,198
9,7	69325,8	2,3191
11	68716,3	2,4587
12,2	68208,5	2,5798
13,4	68310	2,7057
14,5	67802,2	2,804
17,4	67429,7	3,0632
19,9	66820,3	3,2611
22,1	65994,2	3,4153
25,2	65085,4	3,6218
27,9	64228,8	3,7857
30,4	63414,2	3,9265
35,2	61757,9	4,1696
40,1	60182,2	4,3932
44,8	58868,5	4,5926
49,7	57728,8	4,7902
54,1	56298	4,9354
59,1	55140,8	5,1052
68,7	53196,6	5,4063
78,8	51416,4	5,6924

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
88,2	49713,4	5,9218
101,2	47307,4	6,1878
111,2	45787,2	6,3812
121,2	44317,1	6,5542
131,2	42890,4	6,7085
141,1	41601,7	6,8517
150,8	40489,2	6,9879
161	39040,1	7,09
171	37876	7,1971
180,9	36703,2	7,287
190,8	35562,9	7,3666
200,8	34491,6	7,4425
210,7	33438	7,5064
220,6	32604,4	7,5844
230,2	31448,5	7,6091
239,6	30495,7	7,6444
249,5	29543,7	7,678
260,1	28606,5	7,714
268,9	27835,2	7,737
279,5	26870,9	7,7502
289,4	26006,9	7,7584
299,1	25162,5	7,7583
307,5	24477,9	7,7587

Fe-CN-TCNE

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4,4	249227,5	2,9614
5,1	242857,4	3,1473
6,1	237212,6	3,4018
6,9	233901,5	3,5927
7,7	228950,4	3,7549
8,4	227247,6	3,9072
9,1	225229,3	4,0487
9,7	222895,7	4,1583
10,2	222107,3	4,2566
10,8	220593,6	4,365
11,4	219899,9	4,4776
12,1	219237,6	4,6061
12,7	218701,5	4,7131
13,4	217534,7	4,8283
14	215989,5	4,9177
14,5	215201,2	4,9956
15,1	215075	5,0964
15,6	213151,4	5,1569
16,6	212205,3	5,3078
17,7	211353,9	5,4698
18,6	209840,2	5,587
19,6	208610,3	5,7184
21,8	206245,2	5,9965
24,1	203785,5	6,2672
26,8	201294,2	6,5684
28,4	199244,4	6,7272
30,3	197289,2	6,9144
34,3	193883,4	7,2928
38,2	190698,4	7,6328
42,2	187891,8	7,9632

T [K]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
46,3	185526,6	8,2884
50,3	183256,1	8,586
54,8	180827,9	8,9023
58,7	178525,9	9,1548
62	176129,2	9,3452
70	171588,1	9,801
80	168056,2	10,3694
90	165123,4	10,902
100	162632,2	11,4047
110	160803,1	11,8939
120	159194,8	12,3605
130	157492	12,7962
140	156293,6	13,2286
150	154843	13,6292
160	153613,1	14,0202
170	152604	14,4041
180	151184,9	14,7526
190	150617,3	15,1284
200	149702,8	15,4742
210	148725,2	15,8045
220	147905,3	16,1318
230	147211,5	16,4556
240	146360,1	16,7609
250	145666,3	17,0659
260	144751,8	17,3491
270	143868,8	17,6256
280	143017,4	17,8959
290	142512,8	18,1805
300	141882,1	18,4503

Fe-CN-TCNE feldabhängig bei 300 K

H [T]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
0,1	202336	21,96
0,5	139837	18,26
1	78373	13,67
1,4	55598	11,51
1,5	54226	11,37
1,6	53143	11,25

Fe-TPP-TCNE feldabhängig bei 300 K

H [T]	c [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
0,13	39735,66288	9,76553
0,265	37055,73874	9,43047
0,525	32712,9306	8,86065
0,78	29670,46986	8,43855
1,02	27491,63228	8,1228
1,22	26032,45244	7,9043
1,39	24944,84587	7,73742
1,54	24135,80118	7,61091
1,577	23877,29457	7,57004

Publikationsliste

Mn-Porphyrin-Complexes With Long Range Magnetic Ordering

Karsten Falk, Wolfgang Hasse

Phys. Stat. Sol. (a) **2002**, 189, 979.

Metallopolymers with Schiff Base Side Chains. Synthesis and Characterization of Some Nickel(II) Containing Polymers with Unexpected Cooperative Magnetic Properties

R. Werner, K. Falk, S. Ostrovsky, W. Haase

Macromol. Chem. Phys. **2001**, 202, 2813.

Strong Cooperativeness in the Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Abrupt Spin Transition above 400K

R. Boca, M. Boca, L. Dhan, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papankova, F. Renz, M. Vrbova, and R. Werner

Inorg. Chem. **2001**, 40, 3025.

Dependence of the Curie-Temperature of tetrakis-(para-tetradecyloxy-phenyl)-porphyrinatomanganese(III)-tetracyanoethenide (Mn-OC14-TCNE) on Hydrostatic Pressure to 21 kbar

F. Mascarenhas, K. Falk, P. Klavins, J. Schilling, Z. Tomkowicz, W. Haase

J. Magn. Magn. Mater. **2001**, 231, 172.

3-Dimensional Magnetic Ordering In Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Complexes

K. Falk, M. Balanda, Z. Tomkowicz, F. Mascarenhas, J. Schilling, P. Klavins, W. Haase

Polyhedron **2001**, 20, 1521.

Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Systems With Three Dimensional Magnetic Ordering At 20 K

K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase

J. Magn. Magn. Mater. **1999**, 196-197, 564.

Spin Crossover Monitored by the Heat Capacity Measurements

B. Papánková, R. Boca, P. Simon, K. Falk

Contribution in "Coordination Chemistry At the Turn of the Century", Monograph Series of the International Conferences on Coordination Chemistry, Vol. 4

Slovak Technical University Press, Bratislava **1999**, 4, 433.

Spin flop transition in the substituted Mn-porphyrin magnet [Mn(OC₁₂H₂₅)₄TPP][TCNE]*2PhMe

M. Balanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, T. Wasiutynski, W. Haase,

Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1999**, 335, 845.

Characterization of Magnetic Ordering In Porphyrin-Based Molecular Magnets [Mn(R)₄TPP][TCNE] (R=OC₁₂H₂₅, F, CN)

M. Balanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, W. Haase,

J. Magn. Magn. Mat. **1999**, 205, 14.

Non-Linear Magnetic Behavior of a Tetranuclear Copper(II) Cluster

R. Boca, K. Falk, W. Haase

Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1999**, 335, 745.

Konferenzbeiträge als präsentierender Autor

Thermal Spincrossover Studied by EXAFS-Spectroscopy (Poster)

K. Falk, R. Werner, W. Haase, M. Vrbova, R. Boca,
Hasylab's Usermeeting 2002, Hamburg, Germany **2002**.

Mn-Porphyrin-Complexes With Long Range Magnetic Ordering (Poster)

K. Falk, W. Haase,
First Seeheim Conference on Magnetism, Seeheim, Germany **2001**.

Ferrofluids Based On Paramagnetic Metallomesogens (Poster)

W. Haase, M.A. Athanassopoulou, K. Falk, Y. Galyametdinov
International Conference on Magnetic Fluids ICMF2001, Bremen, Germany **2001**.

3-Dimesional Magnetic Ordering In Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Complexes (Vortrag)

K. Falk, W. Haase
4th International Workshop on Relaxation Phenomena in Dielectric, Magnetic and Superconducting Systems, Zakopane (Poland) **2000**

Unusual Magnetic Properties of Ni(II) Containing Polymers (Poster)

R. Werner, K. Falk, S. Ostrovsky, W. Haase
International Conference on Molecular-Based Magnets ICMM2000, San Antonio (TX, USA) **2000**.

Spin Crossover In A Hexacoordinate Iron(II) Complex Monitored By The Variable Temperature EXAFS (Poster)

K. Falk, W. Haase, R. Werner, R. Boca, M. Vrbova
International Conference on Molecular-Based Magnets ICMM2000, San Antonio (TX, USA) **2000**.

3-Dimesional Magnetic Ordering In Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Complexes (Poster)

K. Falk, M. Balanda, Z. Tomkowicz, F. Mascarenhas, J. Schilling, P. Klavins, W. Haase
International Conference on Molecular-Based Magnets ICMM2000, San Antonio (TX, USA) **2000**.

Experimental Work on Mn-Porphyrin-TCNE Systems (Poster)

K. Falk, W. Haase
International Symposium On Metallomesogens ISMM'99, Rotheburg a.d. Fulda (Germany) **1999**.

Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Systems with 3D-Magnetic Ordering At ~ 20K (Poster)

K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase
European Magnetic Materials and Applications Conference EMMA'98, Zaragoza (Spain) **1998**.

Ferromagnetic Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Complexes With Long Range Interaction (Poster)

K. Falk, W. Haase
2nd International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on "Intra- and Intermolecular Electron Transfer", Kloster Banz (Germany) **1998**.

Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-Systems with Strong Ferromagnetism at ~ 20 K (Poster)

K. Falk, K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase
3rd International Workshop on Relaxation Phenomena in Dielectric, Magnetic and Superconducting Systems, Darmstadt (Germany) **1998**.

Mangan(III)-Porphyrin-TCNE-Systeme mit starkem Ferromagnetismus bei ~ 20 K (Poster)

K. Falk, K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase
Jahrestagung der Deutschen Forschungsgemeinschaft "Bioanorganik", Bosen (Germany) **1997**.

Lebenslauf

Name: Karsten Falk
Geburtsdatum: 27. Mai 1971
Geburtsort: Frankfurt/Main
Eltern: Günter Falk, Kaufmann
Helga Maria Falk, geb. Pferdekamp, Verkäuferin
Wohnort: 63322 Rödermark, Somborerstr. 1a
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1977 - 1981

Trinkbornschule, Grundschule in Ober-Roden

1981 - 1983

Adolf-Reichwein-Schule, Förderstufe in Heusenstamm

1983 - 1990

Adolf-Reichwein-Gymnasium, Gymnasium in Heusenstamm

Schulabschluss: Abitur im Juni 1990

Wehrdienst: Juli 1990 - Juni 1991

Studium:

WS 91/92 - SS 93

Grundstudium der Chemie, TH-Darmstadt

WS 93/94 - WS 96/97

Hauptstudium der Chemie, TH-Darmstadt

Studienabschluss: Dipl.-Ing. der Chemie im Jan. 1997

Seit Februar 1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr.
W. Haase an der TU Darmstadt

Karsten Falk

15. April 2002

Somborerstr. 1a

63322 Rödermark

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Karsten Falk

Karsten Falk

15. April 2002
Somborerstr. 1a
63322 Rödermark

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Karsten Falk